

1921.

MAR 18 1922

No. 22.

LIBRARY
MAR 18 1922
UNIV. OF MICH.

ANNALEN DER PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. U. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

Band 66. Heft 6.

DER GANZEN REIHE 371. BANDES 6. HEFT.

KURATORIUM:

M. PLANCK, G. QUINCKE,
W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.



LEIPZIG.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

DÖRRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Im Jahre 1921 erscheinen Bd. 64, 65 u. 66 à 8 Hefte. Preis von Bd. 66 M. 60.—. Nach dem Ausland mit Valuta-Aufschlag.

Ausgegeben am 7. Februar 1922.

Inhalt.

	Seite
1. C. Ramsauer und F. Wolf: Leuchtdauer der Spektrallinien im erlöschenden Bogen	373
2. Richard Gans. Das elektrische Molekularfeld	396
3. G. Athanasiadis. Neue Methode zur Messung der Magnetisierungskoeffizienten der Flüssigkeiten	415
4. Richard Gans. Bemerkung zu meiner Arbeit: „Das Verhalten Hertzscher Gitter“	427
5. Richard Gans. Bemerkungen zu der Arbeit „Die Permeabilität des Nickels für schnelle elektrische Schwingungen“ von Richard Gans und Ramón G. Loyarte und die Priorität Arkadijews	429
6. Erich Marx. Bemerkung zu der Arbeit von B. Kurze: „Einiges zur Theorie der Elektrizitätsleitung in Flammgasen“	436

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **München, Leopoldstraße 91.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortgeschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.



ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 66.

1. *Leuchtdauer der Spektrallinien im erlöschenden Bogen;*

von C. Ramsauer und F. Wolf.

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg.¹⁾)

I. Einleitung.

1. Die Entdeckung der hohlflammenartigen Anordnung der Lichtemission von Metalldämpfen im elektrischen Bogen durch Hrn. Lenard²⁾ führte zu der Arbeit von Hrn. J. Kramsztyk³⁾, in der es unternommen wurde, an Hand der räumlichen Verteilung der Emission neue Serieneinteilungen aufzustellen. Hr. A. Hörnle⁴⁾ vervollkommnete diese Untersuchungen noch, dehnte sie auf das ultraviolette Gebiet aus und bestätigte eingehend, daß die räumliche Serieneinteilung nach der Temperatur sich richtet, die zur Emission der betreffenden Serie notwendig ist.⁵⁾ Behandelt wurden die Alkalien, die Erdalkalien, Ag, Cu, Zn, Al und von Hrn. Hörnle auch Hg. In den Fällen, wo arithmetische Serieneinteilungen vorhanden sind, stimmen die re-fundenen räumlichen Serieneinteilungen mit diesen meistens überein. Wo die arithmetische Einteilung noch unsicher ist, oder fehlt, ist die räumliche oder Temperatureinteilung um so wertvoller und wichtiger.

2. Die vorliegende Arbeit stellt sich die Aufgabe, gewisse zeitliche Beobachtungen an der Emission von leuchtenden

1) *Ann. d. Institutsdirektion*: Hr. Ramsauer hatte die vorliegende Arbeit bis zu den ersten einwandfreien Ergebnissen gefördert, als seine Fortberufung erfolgte. Hr. Wolf hat dann die Fortsetzung übernommen und die gesamten Messungen und Zusammenstellungen im wesentlichen allein durchgeführt.

2) P. Lenard, *Ann. d. Phys.* 11. S. 636. 1903.

3) Jos. Kramsztyk, *Diss. Heidelberg* 1914; *Ann. d. Phys.* 48. S. 375. 1914.

4) A. Hörnle, *Diss. Heidelberg* 1920; auch *Starks Jahrbuch* 1921.

5) Vgl. auch bereits P. Lenard, *Ann. d. Phys.* 17. S. 246. 1905.

Metalldämpfen ganz analog, wie dies früher mit den räumlichen geschah, mit den schon vorhandenen Serieneinteilungen in Beziehung zu setzen.

Das Versuchsverfahren ist kurz folgendes: Ein brennender, metaldampfhaltiger Lichtbogen wird plötzlich durch Ausschalten des Stromes zum Verlöschen gebracht. Dabei beobachtet man mit Hilfe geeigneter, später genauer beschriebener Versuchsanordnung die „Nachleuchtdauer“ jeder einzelnen Spektrallinie des leuchtenden Dampfes, d. h. diejenige Zeit, die nach dem Ausschalten des Bogens verstreicht, bis jede einzelne Linie des Metalls im Spektroskop verschwindet. Die so erhaltenen Einzelzeiten liefern dann die Grundlage für die Zusammenfassung der Spektrallinien zu Gruppen gleichartigen, zeitlichen Verhaltens. Allerdings hat die vorliegende Methode den durch die Versuchsanordnung bedingten Nachteil, daß nur verhältnismäßig helle Linien beobachtet werden können, daß also die Serieneinteilung nicht bis zu den schwächsten Spektrallinien fortgesetzt werden kann.

3. Als Gesamtergebnis der Arbeit ergibt sich, daß das zeitliche und das räumliche Einteilungsprinzip zu genau den gleichen Liniengruppierungen führen, daß beide Methoden also praktisch gleichwertig sind. Dabei ist in den Fällen, wo die räumlichen Abgrenzungen weniger scharf sind oder wo spektral benachbarte Flammen sich gegenseitig stören, die zeitliche Untersuchung, in den Fällen, wo es sich um schwächere Flammenbilder handelt, die räumliche Untersuchung vorzuziehen. Aber auch dort, wo beide Methoden zu einem einwandfreien Resultat führen, ist die Anwendung beider Methoden von Wert, da jede von ihnen außerdem besondere, nur ihr eigentümliche Einzelkenntnisse zu liefern vermag.

4. Die Gleichheit des äußeren Geschehens weist auf die Gleichheit der physikalischen Vorbedingungen hin. Da die räumliche Gruppierung sich auf die Emissionstemperaturen zurückführen läßt, so liegt es nahe, das gleiche auch für die zeitliche Gruppierung anzunehmen. Tatsächlich ist in beiden Fällen die Lage und Ausdehnung des für die Emission in Betracht kommenden Temperaturbereichs in gleicher Weise maßgebend, wie weiter unten näher ausgeführt wird.

II. Versuchsanordnung.

5. Es wurde ein ausgezeichnetes Gitterspektroskop von Hilger mit sehr großem Auflösungsvermögen benutzt. Das ganze Gesichtsfeld umfaßte etwa $70\ \mu$. Gewöhnlich kam auch hier die objektivspektroskopische Methode¹⁾ zur Anwendung. Der Spalt war also entfernt, so daß man statt der Linien Flammenbilder im Spektroskop beobachtete.²⁾

Der Lichtbogen wurde in einer Lampe mit Handregulierung, die vom Beobachtungsort aus betätigt werden konnte, erzeugt. Die Elektroden, stets Kohlen, standen senkrecht, und zwar die negative 11 mm dicke Homogenkohle oben, die positive Dochkohle von 16 mm Durchmesser unten. Diese enthielt eine 6 mm weite Bohrung zur Aufnahme der Metallsalze. Verwendet wurden meistens Halogensalze, vor allem Chloride, seltener Sulfate, Carbonate, Nitrate oder Oxyde, ohne daß die Art der Verbindung einen prinzipiellen Einfluß auf die Messungsergebnisse zeigte. Die leuchtendsten Spektren gaben immer die Halogensalze, aber sie hielten auch nur verhältnismäßig kurz an. Der Bogenstrom wurde abwechselnd aus einer 180- bzw. 220-Voltbatterie entnommen und in weiten Grenzen variiert. Er betrug 20 bis 40 Weber. Um das Wandern des Lichtbogens zu vermeiden, wurde er durch einen kleinen Hufeisenmagneten stets nach einer bestimmten Seite „geblasen“. Dadurch wurden allerdings die sonst typischen zwei Flammen zu einer einzigen, mehr stichflammenartigen verwischt. Außerdem mußte der Kohlenabstand stets verhältnismäßig klein, im allgemeinen nicht über 1 bis 1,5 cm gehalten werden, da der Bogen jetzt bedeutend leichter abriß. Aber das Verhältnis der Größen von Haupt- und Nebenserienflammen, wie sie im Spektroskop erscheinen, blieb trotzdem ungeändert.

Der Lichtbogen brannte in einem besonderen Raum, von dem das gut verdunkelte Beobachtungszimmer, das alle übrige Apparatur enthielt, vollkommen getrennt war. Nur durch ein mit Irisblende *I* (Fig. 1) versehenes Loch trat das zu beobachtende Licht ein, um seinen Weg durch ein Objektiv *O* von 33 mm Öffnung und 252 mm Brennweite zu nehmen und an

1) Vgl. P. Lenard, a. a. O., S. 637 u. 638. 1903.

2) Im folgenden meist „Spektralflammen“ genannt.

geschieht durch eine Art von Kummulator K , eine durch Motor getriebene Schieferscheibe mit zwei Kontakten, die zusammen mit einer Schleiffeder während jeder Umdrehung zwei Kurzschlüsse des Bogenstromes bewirken.

7. Die Spektralflammen müssen jedesmal in einem bestimmten gleichen Zeitpunkt nach dem Kurzschluß dem Auge sichtbar gemacht werden. Dies geschieht durch eine auf derselben Achse wie der Kommutator befestigte Scheibe S von 70 cm Durchmesser, die so gelagert ist, daß sie für gewöhnlich den vom Bogen kommenden Lichtstrahlen nahe beim Brennpunkt L des Spektroskopkollimators den Weg versperrt. Nur an zwei gegenüberliegenden Stellen sind Schlitzte in die Scheibe geschnitten, die während der Rotation erst im Augenblick des Kurzschlusses den Strahlengang zum Spektroskop öffnen. Solche Spektralflammen, die nur ausgesandt werden, so lange der Bogen Stromzufuhr erhält, sind daher jetzt überhaupt nicht im Spektroskop zu sehen, dagegen sind alle diejenigen sichtbar, die nach dem Kurzschluß noch nachleuchten.

Zur Messung ihrer Lebensdauer ist folgende Einrichtung getroffen: Die in die Scheibe S geschnittenen Schlitzte verlaufen nicht radial, sondern schief, wie dies aus Fig. 3 zu ersehen ist. Steht das Spektroskop an der Stelle a hinter der Scheibe, so erblickt es durch den Schlitz gerade dann den Lichtbogen, wenn er kurzgeschlossen, also stromlos wird. Verschiebt man aber das Spektroskop hinter der Scheibe weiter und weiter bis gegen b nach außen¹⁾, so wird wohl wieder der Bogenstrom bei derselben Scheibenstellung ausgeschaltet wie früher, aber dann muß sich die Scheibe erst noch um den Winkel α weiter drehen, bis der betreffende Schlitz den Strahlengang zum Spektroskop öffnet. Jetzt ist also das Bogenspektrum erst nach Ablauf derjenigen Zeit beobachtbar, die die Scheibe zum Durchlaufen des Winkels α braucht. Spektralflammen, die kürzer nachleuchten, sind dann überhaupt nicht mehr zu sehen. Man kann auf diese Weise durch Verschiebung des Spektroskops von a gegen b das Bogenspektrum zu jeder beliebigen Zeit

1) Die Breite des Schlitzes wächst dabei nach außen hin in der Art, daß die Zeiten, während deren der Strahlengang offen bleibt, im Falle a und b die gleichen sind.

(natürlich mit gewisser oberer Grenze) nach dem Kurzschluß des Stroms untersuchen und diejenigen Verschiebungsstellen an einer Skala ablesen, an denen die einzelnen Spektralflammen aufhören zu leuchten. Es ist dann leicht, die diesen Verschiebungen entsprechenden Nachleuchtzeiten der Flammen zu ermitteln.

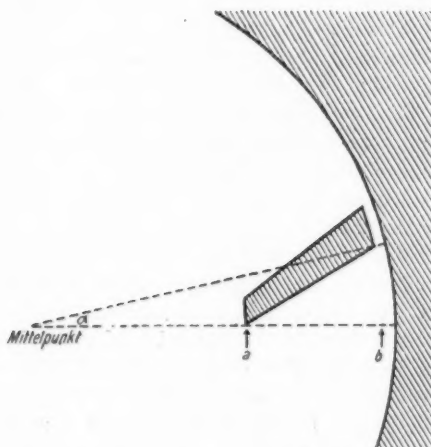


Fig. 3.

In Wirklichkeit läßt sich allerdings die Verschiebung nicht in der jetzt angedeuteten Weise ausführen, daß man das Spektroskop weiter und weiter hinter der Scheibe nach außen rückt, denn damit würde ja überhaupt der Strahlengang zerstört; sondern man muß statt dessen die rotierende Scheibe selbst und mit ihr natürlich auch den Kommutator und Motor in Richtung des Pfeiles in Fig. 1 verschieben. Dies wird dadurch ermöglicht, daß das ganze rotierende System, Scheibe, Kommutator, Motor, auf einem Wagen fahrbar aufgebaut ist.

8. Zur Berechnung der Zeiten aus den gemessenen Verschiebungen muß die Umlaufgeschwindigkeit von Scheibe und Kommutator immer genau bekannt und konstant sein. Zu ihrer ständigen Überwachung ist mit der gemeinsamen Achse der beiden eine kleine Dynamomaschine gekuppelt, deren Feld-

magnet durch einen fremden Gleichstrom erregt wird. Der bei der Rotation erzeugte Ankerstrom zeigt in einem Drehspulzeigergalvanometer, immerfort ablesbar, die gerade vorhandene Geschwindigkeit an. Nur muß natürlich die ganze Einrichtung ursprünglich geeicht werden.

Im Laufe der Messungen sind drei verschiedene Geschwindigkeiten verwendet worden, gewöhnlich 5,10 Umdr./Sek. Bei manchen Flammen aber war die Nachleuchtdauer sehr groß, so daß die mögliche Verschiebung der Scheibenschlitze gegen das Spektroskop zu ihrer Messung nicht mehr ausreichte. Durch Einführen kleinerer Umlaufgeschwindigkeiten gelang es, die Zeit zwischen Kurzschließen des Bogens und Öffnen des Strahlenganges durch die Schlitze den großen Lebensdauern anzupassen. In solchen Fällen wurden die Geschwindigkeiten 2,86 Umdr./Sek. und 2,00 Umdr./Sek. gebraucht.

9. In einigen Fällen war es von Interesse, auch die Nachleuchtdauern derselben Spektralflammen an verschiedenen Stellen des Lichtbogens miteinander zu vergleichen. Zu diesem Zweck wurde das Spektroskop wieder mit seinem Spalt versehen und die Linse *O* durch eine bedeutend größere von 118 mm Öffnung und 600 mm Brennweite ersetzt, die sehr große Bilder des Lichtbogens auf der Spaltfläche erzeugte. Durch seitliches Verschieben der Linse und damit auch des Bogenbildes konnte man das Licht verschiedener Flammenquerschnitte durch den Spalt im Spektroskop beobachten. Messungen wurden an den drei in Fig. 2 mit α , β , γ bezeichneten Querschnitten angestellt.

III. Messungsergebnisse.

10. Untersucht wurden die Metalle Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium; Magnesium, Calcium, Strontium, Barium; ferner Kupfer, Zink und Aluminium; und zwar zunächst alle nach der objektiv-spektroskopischen Methode. Quecksilber war bereits bei Vorversuchen auf photographischem Wege untersucht worden; vgl. unter C. Für jede Spektralflamme sind zwei verschiedene Zeiten gemessen worden. Neben dem vollkommenen Verschwinden läßt sich nämlich noch ein zweiter Zeitpunkt deutlich unterscheiden. Während des ungehinderten Brennens des Bogens zeigen die Flammen in der Nähe der

Ansatzstelle an den Kohlen bedeutend größere Helligkeit als weiter außen (vgl. Fig. 4 a), was jedenfalls von der größeren Dampfkonzentration in der Nähe der Kohlen herrührt. Wird der Strom unterbrochen, so hört die Dampfnachfuhr aus der positiven Kohle auf und die größere Dichte der leuchtenden Atome in ihrer Nähe vergeht schnell. Nach kurzer Zeit sieht die Flamme bei den Kohlen nicht mehr heller aus, sondern



Fig. 4.

sie erscheint überall gleich blaß. Der Zeitpunkt, wo dieser Zustand eintritt, ist gut zu beobachten und wurde daher überall mitgemessen. In den folgenden Tabellen ist die Zeit des Aufhörens der Dampfnachfuhr mit u , die des vollkommenen Verschwindens der Flamme, also ihre Nachleuchtdauer mit v überschrieben. Die Zeiten selbst sind in Zehntausendsteln von Sekunden angegeben: z. B. bedeutet 61 eine Dauer von 0,0061 Sekunden.

Die Serienbezeichnung entstammt wie bei Hrn. Hörnle dem Kayserschen Handbuch¹⁾, bzw. bei den Erdalkalien und anderen Metallen den Untersuchungen von Saunders.²⁾ Es bedeutet

- PH eine Hauptserie von Paaren,
 - P_1 eine erste Nebenserie von Paaren,
 - P_2 eine zweite Nebenserie von Paaren,
 - T eine Hauptserie von Tripletten,
 - T_1 eine erste Nebenserie von Tripletten,
 - T_2 eine zweite Nebenserie von Tripletten,
 - SL_2 eine erste Nebenserie von Einzellinien,
 - SL_3 eine zweite Nebenserie von Einzellinien,
 - SL_1 eine ultraviolette Serie von Einzellinien besonderen Typs,
 - SL deren zugehörige Hauptserie,
 - ASL Außerserienlinien.
- Ferner:
- T_e eine Serie enger Tripletten,
 - Bd ein Band,
 - n die Laufzahl des betreffenden Seriengliedes.

1) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie.

2) R. A. Saunders, Astrophys. Journ. 32. S. 153. 1910.

A. Alkalien.

11. Für die Alkalien wurden folgende Nachleuchtdauern gefunden:

Tabelle 1.
Flammenbilder.

Hauptserie				1. Nebenserie				2. Nebenserie			
Lithium											
	<i>u</i>	<i>v</i>			<i>u</i>	<i>v</i>			<i>u</i>	<i>v</i>	
<i>PH</i> <i>n</i> =3	rt 10	26	61	<i>P</i> ₁ <i>n</i> =3	rt 10	13	42	<i>P</i> ₂ <i>n</i> =4	gr 7	5	15
				<i>P</i> ₁ <i>n</i> =4	bl 9	8	23	<i>P</i> ₂ <i>n</i> =5	vl 5	3	12
				<i>P</i> ₁ <i>n</i> =5	vl 8	4	18				
Natrium											
<i>PH</i> <i>n</i> =3	ge 10	18	156	<i>P</i> ₁ <i>n</i> =4	gr 8	6	31	<i>P</i> ₂ <i>n</i> =4	rt 8	2	9
				<i>P</i> ₁ <i>n</i> =5	gr 6	7	25	<i>P</i> ₂ <i>n</i> =5	gr 6	5	16
				<i>P</i> ₁ <i>n</i> =6	bl 4	—	20	<i>P</i> ₂ <i>n</i> =6	gr 4	—	11
Kalium											
<i>PH</i> <i>n</i> =4	vl 8	4	18								
				<i>P</i> ₁ <i>n</i> =5, <i>P</i> ₂ <i>n</i> =5	ge 6,7	2	7				
				<i>P</i> ₁ <i>n</i> =6, <i>P</i> ₂ <i>n</i> =6	gr 4,5	2	11				
Rubidium											
<i>PH</i> <i>n</i> =4	vl 8	10	67								
				<i>P</i> ₁ <i>n</i> =5 I	rt 4	4	13	<i>P</i> ₂ <i>n</i> =5 I	rt 2	—	4
				<i>P</i> ₁ <i>n</i> =6	gr 3	4	8				
Cäsium											
<i>PH</i> <i>n</i> =4 II	bl 8	11	150								
				<i>P</i> ₁ <i>n</i> =6 I	rt 2	5	23				
				<i>P</i> ₁ <i>n</i> =6 II	rt 4	6	38				
				<i>P</i> ₁ <i>n</i> =7 I	gr 4	2	21				
				<i>P</i> ₁ <i>n</i> =7 II	gr 6	6	30				

Hier ist für jede Flamme die Farbe und die nach einer von 1—10 laufenden Skala geschätzte Helligkeit noch besonders mit angegeben, z. B. „rt 10“: rot, Stärke 10. Die römischen Ziffern I und II bedeuten die erste bzw. zweite Komponente eines Paares. Da beim Kalium die Flammen *P*₁ und *P*₂ *n*=5, ebenso *P*₁ und *P*₂ *n*=6 zu nahe beisammen liegen, war getrennte Beobachtung unmöglich.¹⁾ Außerdem ist das Messen an *P*₁ und *P*₂ *n*=5 stets stark gestört durch das helle, sehr benachbarte *D* des Na, das immer als Verunreinigung auftritt.

1) Vgl. dagegen die späteren Beobachtungen mit Spalt (14).

12. Die absolute Bedeutung sämtlicher Zeitangaben der Tab. 1 ist nicht sehr groß, denn sie sind sämtlich, wie die Versuche zeigten, in hohem Maße von den gerade vorhandenen äußeren Umständen abhängig. Von merklichem Einfluß auf die gemessenen Zeiten war die durch den Abstand der Kohle bedingte Größe des Lichtbogens, ferner die in der Kohle vorhandene Metallsalzmenge, gelegentlich auch Wasser in den Salzen, Luftbewegungen im Raum und andere unübersehbare Einflüsse. Dagegen blieb die Verschiedenheit der Umdrehungsgeschwindigkeiten trotz der damit verbundenen Variation in der absoluten Auslöschungszeit des Bogens ohne Wirkung. Ebenso war die Veränderung der Stromstärke für sich allein ohne Einfluß.

So gut es möglich war, wurden alle Verhältnisse konstant gehalten. Trotzdem zeigen zu verschiedenen Zeiten ausgeführte Messungen an demselben Spektrum bedeutende Unterschiede, wie folgende Zahlen aus zwei am Natrium angestellten Einzelbeobachtungsreihen dartun mögen:

Tabelle 2.

1. Versuch.

	<i>u</i>	<i>v</i>		<i>u</i>	<i>v</i>		<i>u</i>	<i>v</i>
<i>PH n</i> = 3	8	175						
			<i>P₁ n</i> = 4	7	20		<i>P₂ n</i> = 4	3
			<i>P₁ n</i> = 5	4	15			6

2. Versuch.

	<i>u</i>	<i>v</i>		<i>u</i>	<i>v</i>		<i>u</i>	<i>v</i>
<i>PH n</i> = 3	21	137						
			<i>P₁ n</i> = 4	5	34		<i>P₂ n</i> = 4	2
			<i>P₁ n</i> = 5	8	28			10

In Tab. 1 sind die für Li, Na und K angegebenen Zahlen Mittelwerte aus einer Anzahl von solchen einzelnen Versuchsreihen wie in Tab. 2. Die Angaben für Rb und Cs dagegen stammen von nur je einer Versuchsreihe. Dagegen sind aber auch hier sämtliche Zahlen Mittel aus einer größeren Reihe von Einstellungen. Jedenfalls kann man ohne Bedenken die Zeitangaben innerhalb eines einzigen Metalls miteinander vergleichen. Ein zusammenfassender Überblick über die Zahlen verschiedener Metalle ist an sich unsicherer, dürfte aber doch

bei den sorgfältig gebildeten Mittelwerten für Li, Na und K einwandfreie, bei den Einzelversuchsreihen für Rb und Cs qualitativ vergleichbare Werte liefern.

13. Mit besonderer Sorgfalt konnte das Verschwinden der *D*-Flamme des Natriums $P_{II} n = 3$ untersucht werden, wobei sich folgende Einzelheiten ergaben: Zunächst hatte die Flamme das schon früher beschriebene Aussehen wie alle Flammen unmittelbar nach dem Kurzschluß des Bogens (vgl. Fig. 4a). Die helle Stelle größerer Dampfkonzentration in der Nähe der Kohlen verschwand nach 0,0018 Sek. (vgl. Tab. 1) und die Flamme nahm das gleichmäßig matte Aussehen von Fig. 4b an. Nach Ablauf von 0,0072 Sek. nach Kurzschluß des Stromes riß der äußere Teil der Flamme vom inneren ab und flatterte mehr und mehr in die Höhe (Fig. 4c), bis er schließlich am Ende von 0,0156 (vgl. Tab. 1) ganz erlosch. Inzwischen zog sich der zurückgebliebene Stumpf immer mehr gegen die Kohlen hin zusammen, ohne jedoch hinter der Lamelle zu verschwinden. Die zeitliche Untersuchung wurde ausgedehnt, so weit es überhaupt mit der vorhandenen Versuchsanordnung möglich war, aber immer noch blieb der schwach glimmende Stumpf der *D*-Flamme zu erkennen (Fig. 4d). Sein Nachleuchten dauert sicherlich länger als 0,021 Sek.

Die Erscheinung ist wohl so zu erklären: Setzt der elektrische Strom aus, so hört sofort mit der starken Dampfentwicklung auch das sonst heftige Hinaustreiben der Atome in die äußeren Flammteile auf. Nur die einmal ausgeschleuderten leuchtenden Metallatome schießen weiter gegen das Ende der Flamme, während vom Kern des Bogens keine neue Nachfuhr mehr erfolgt. Deshalb muß die Flamme losreißen und nach außen zerflattern. Nimmt man an, daß der oben beschriebene Riß in der *D*-Flamme ursprünglich nahe der Kohle in dem Augenblick entstand, als der Strom ausgeschaltet wurde, so läßt sich für das Fliegen der leuchtenden Metallatome nach außen eine Geschwindigkeit von 140 cm/Sek. berechnen. Es ist dies eine Geschwindigkeit, die z. B. bei der Bunsenflamme vorkommt, also bei den Bogenflammen kurz nach Entziehung der Energiezufuhr durch den Strom auch zu erwarten ist. Unsere Erklärung des Risses wird hierdurch wohl bestätigt.

Der noch länger nachleuchtende Stumpf (Fig. 4d) ist offenbar identisch mit den kleinen, auch mit bloßem Auge sichtbaren Flämmchen, die noch längere Zeit um beide glühenden Kohlen spielen und ebenfalls noch Metaldampf enthalten.

14. Um alle diese Erscheinungen noch genauer verfolgen zu können, wurden die schon angedeuteten Beobachtungen mit dem mit Spalt versehenen Spektroskop (9.) an den in Fig. 2 mit α , β , γ bezeichneten Stellen der Bogenflamme ausgeführt, und zwar nur an den Metallen Li, Na, K. Die Zahlen der Tab. 3 geben die Nachleuchtzeiten der einzelnen Spektrallinien in Zehntausendsteln von Sekunden, gemessen an den Querschnitten α , β , γ .

Tabelle 3.
Spaltbeobachtungen.

Hauptserie				1. Nebenserie				2. Nebenserie			
Lithium	α	β	γ		α	β	γ		α	β	γ
PH $n=3$	13	18	33	$P_1 n=3$	30	31	48				
				$P_1 n=4$	30	33	13	$P_2 n=4$	20	22	5
				$P_1 n=5$	9	14	—	$P_2 n=5$	7	12	—
Natrium											
PH $n=3$	>210	124	124	$P_1 n=4$	12	21	—	$P_2 n=4$	4	6	—
				$P_1 n=5$	15	23	—	$P_2 n=5$	10	9	—
				$P_1 n=6$	13	16	—	$P_2 n=6$	8	7	—
Kalium											
PH $n=4$	20	35	40	$P_1 n=5$	15	26	37	$P_2 n=5$	11	17	37
				$P_1 n=6$	19	38	32	$P_2 n=6$	14	33	32
				$P_1 n=7$	16	34	—				
				$P_1 n=8$	11	—	—				

Besonders große Schwierigkeit bereitete die Messung der Zeiten an der Stelle γ , da dort die Bogenstichflamme fast ununterbrochen flackert. Deshalb ist auch diesen Zeitangaben das geringste Gewicht beizumessen. Ein Blick über das verschiedene Verhalten der Spektrallinien bei α , β , γ (Tab. 3) zeigt aber im allgemeinen ein Anwachsen der Nachleuchtzeiten, je weiter man sich von den Bogenkohlen entfernt, wie dies nach den obigen Überlegungen beim Zerflattern der Flamme

ja auch sein muß. Dagegen tritt das noch längere Nachleuchten des zusammenschrumpfenden Flammenrestes nur beim Natrium in Erscheinung. Daß bei den anderen Linien nichts derartiges beobachtet werden konnte, ist darauf zurückzuführen, daß deren Flammenhüllen gewöhnlich nicht zwischen den Beobachtungsstellen α und β , sondern noch näher an den Kohlen abreißen, wie dies im Objektivspektroskop gelegentlich deutlich kontrolliert werden konnte.

Ein Vergleich der Zahlen aus Spalte v der Flammenbeobachtungen (Tab. 1) mit denen der Spaltbeobachtungen (Tab. 3) ergibt im wesentlichen ähnliche Nachleuchtzeiten. Größere Unterschiede, wie sie etwa bei Li, $PH\ n=3$ und K, $PH\ n=4$ zu sehen sind, dürften wohl hauptsächlich physiologischen Ursprungs sein. Denn es ist für das Auge ein wesentlicher Unterschied, zumal bei verschiedenen Farben, ob es das Verschwinden der Flammenfläche in dem mattleuchtenden kontinuierlichen Grund oder das Auslöschten einer sehr schmalen Spektrallinie zu beobachten hat.

15. Bei dem Versuch, aus sämtlichen gemessenen Nachleuchtzeiten eine Gesetzmäßigkeit herauszufinden, störten immer die scheinbar durch physiologische Einflüsse stark getrübtten Ergebnisse für rote Flammen. Um über die Größe solcher Fälschungen etwas aussagen zu können, wurde an einer besonderen Versuchsanordnung die Augenempfindlichkeit des Beobachters in verschiedenen Spektralbezirken geprüft. Das weiße Licht eines Nernstfadens von bekannter schwarzer Temperatur ($T = 2450^\circ$ abs) wurde durch einen Spalt in demselben Spektroskop beobachtet, mit dem auch die Zeitmessungen ausgeführt waren. In den Teil des Strahlengangs, in dem das Licht parallel lief, waren hintereinander drei Nicolsche Prismen eingeschaltet, durch die die Strahlungsenergie beliebig und meßbar abgeschwächt werden konnte. Das erste hatte das Licht zu polarisieren, das zweite mußte die aus der Wien-Planckschen Formel berechnete Energie der gerade beobachteten Spektralfarbe auf ein für alle Farben gleiches Maß herunterdrosseln. Die so künstlich auf dieselbe Energie gebrachten Farben wurden im Spektroskop durch ein Diaphragma im Okular beobachtet, während man zugleich das dritte Nicolsche Prisma langsam so weit verdrehte, bis nichts mehr zu

sehen war. So konnte man also jeweils diejenige Energie messen, die für das Auge unter den Umständen der Flammenbeobachtung die Grenze für die Sichtbarkeit einer Spektralfarbe bildet.

Tab. 4 gibt einen Überblick über diese physiologische Nebenuntersuchung, welche zunächst nur Bedeutung für die Empfindlichkeit des speziellen Beobachters, damit aber zugleich auch uneingeschränkte Gültigkeit für das hier in Frage stehende Beobachtungsmaterial hat. Sie enthält Verhältniszahlen derjenigen Energien, bei denen die Grenze der Sichtbarkeit der einzelnen Spektralfarben liegt.¹⁾

Tabelle 4.

λ in $\mu\mu$	Grenzenergie	λ in $\mu\mu$	Grenzenergie
violett { 405	6,1	grün { 530	2,2
{ 450	3,3	{ 550	3,3
blau { 480	2,7	{ 570	25,8
{ 490	1,0	gelb { 590	96,3
{ 500	1,7	{ 610	200,0
grün { 510	2,2	rot { 640	516,5
{ 520	2,5	{ 670	730,0

Man sieht, die größte Empfindlichkeit des Auges, die bei gewöhnlicher, mittlerer Helligkeit mehr nach Gelb zu liegt, rückt bei solch schwachen Lichteindrücken weit ins Blaugrün. Das Maximum der Empfindlichkeit findet sich bei $\lambda = 490 \mu\mu$. Von da an nimmt sie gegen das violette Ende des Spektrums nur wenig ab. Geht man dagegen weiter gegen Gelb, so bedarf es schon unverhältnismäßig größerer Energie, um im Auge einen Lichteindruck hervorzurufen. Weiter und weiter nach

1) Die Zahlen der Tabelle stimmen annähernd mit den von König und Brodhun für ihre Augen gefundenen Werten überein (Sitzungsber. d. Berl. Ak. 1888 S 917. 1889. S. 641) Dagegen zeigen sich größere Abweichungen gegenüber den Angaben von Ebert (Wiedem. Ann. 33. S. 136. 1888) und Langley (Amer. Journ. of science and arts. 3. series. 36. S. 359. 1882), die offenbar daher rühren, daß beide Forscher zu ihrer Untersuchung das Licht der Sonne benutzten, dessen spektrale Zusammensetzung nach Durchsetzung der veränderlichen Erdatmosphäre nicht als konstant angesehen werden darf. Es erscheint auch das Maximum der Strahlungsenergie viel zu weit im Rot angenommen.

Rot endlich nimmt die Empfindlichkeit des Auges in noch weit stärkerem Maße ab. Demnach hätte man also, wollte man bei den beobachteten Nachleuchtzeiten gleiche Energieverhältnisse betrachten und dabei etwa die im Blaugrün gefundenen Werte als Norm benützen, die im Rot gemessenen Zahlen bedeutend zu vergrößern, in geringerem Maße auch die im Gelb und um kleine Beträge diejenigen im Grün und Violett.

16. Berücksichtigt man nun alle besprochenen Einflüsse, so lassen die Tabellen 1 und 3, obgleich die quantitative Reduktion auf absolute Intensitäten nicht durchgeführt ist, die folgenden durchgehenden Gesetzmäßigkeiten doch unzweifelhaft erkennen:

a) Innerhalb eines jeden Metalls zeigen die Flammen der Hauptserie bei weitem die größte Lebensdauer nach Ausschalten des Lichtbogens. Von bedeutend geringerer Dauer sind die Flammen der ersten, am kürzesten leuchten die der zweiten Nebenserie.

b) Innerhalb aller Nebenserien nimmt die Nachleuchtdauer mit wachsendem n ab. Ordnet man also umgekehrt die ganzen Alkalispektren nach den an ihnen gemessenen Nachleuchtzeiten, so erhält man genau dieselbe Serieneinteilung wie durch die räumliche und die arithmetische Gruppierung.

c) Dieselbe Abnahme der Nachleuchtdauer mit steigendem n ist auch bei einem Gesamtüberblick über die Hauptserienflammen ($n=3$ und $n=4$) aller Alkalien zu bemerken.

d) Auffallend ist dabei außerdem die Erscheinung, daß bei Flammen mit demselben n die Nachleuchtdauer mit dem Atomgewicht wächst.

Daß dies nicht auch bei den Nebenserien zu bemerken ist, hat seinen Grund wohl darin, daß diese Nachleuchtdauern an und für sich so klein sind, daß die hier zu erwartenden Unterschiede von den beim Übergang von einem zum anderen Metall doch recht großen Schwierigkeiten des Vergleichs ganz verwischt werden.

B. Erdalkalien und andere Metalle.

17. Die Spektren der Erdalkalien Mg, Ca, Sr, Ba sowie der anderen untersuchten Metalle Cu, Zn, Al sind bedeutend komplizierter gebaut, als die der Alkalien. Es ist nicht häufig,

daß mehrere ein und derselben Serie angehörende helle Linien in das hier allein behandelte sichtbare Gebiet fallen, und schwache Linien zu beobachten, verbietet die Versuchsanordnung. Denn die vor dem Spektroskop rotierende Scheibe öffnet ja immer nur während sehr kurzer Zeiträume den Lichtweg. Daher müssen die Spektrallinien schon eine gewisse Helligkeit besitzen, um überhaupt beobachtet werden zu können. Es war deshalb nur selten möglich, mehrere Linien derselben Serie eines Spektrums zu messen. Meistens konnten nur die hellsten Linien der verschiedenen Serien und ferner noch Außerserienlinien beobachtet werden.

Daher war es auch zwecklos, die hier gefundenen Ergebnisse nach Serien und innerhalb dieser nach steigendem n einzuteilen, wie dies bei den Alkalien geschah, sondern sie sind einfach nach der Größe ihrer Nachleuchtzeiten v geordnet. Zu den allgemeinen Serienbezeichnungen sind noch die Wellenlängen hinzugefügt, abgerundet auf ganze $\mu\mu$.

Eine weitere Erschwerung der Messungen ist der hier viel häufiger als bei den Alkalien (K) auftretende Umstand, daß mehrere fast ganz gleich helle Linien so nahe beisammen liegen, daß sie als Flammen im Objektivspektroskop während der Messungen nicht mehr auseinandergehalten werden können. Solche Fälle sind in den Bemerkungen der Tabellen besonders angeführt. Außerdem finden sich dort noch Angaben über die Herkunft der recht zahlreich beobachteten Bänder. Die für diese angegebenen Wellenlängen bezeichnen übrigens nur ungefähr ihre Grenzen.

18. Wenn man berücksichtigt, daß alle Messungen, wie dies früher unter 15. angegeben wurde, auch hier durch die verschiedene Farbenempfindlichkeit des Auges beeinflusst sein müssen, so lassen sich auch bei diesen Beobachtungen ähnliche Gesetzmäßigkeiten vermuten wie bei den Alkalien. Nach Korrektur des physiologischen Einflusses¹⁾ würde jedenfalls die Nachleuchtdauer von SL_2 504 des Ca diejenige von SL_3 488 übersteigen. Damit hätte man in den Zahlen des Ca ein einziges Beispiel dafür, daß die Nachleuchtzeiten abnehmen,

1) Auch der Helligkeit, die bei SL_3 488 10, aber bei SL_2 504 nur 8 beträgt.

Tabelle 5.

Serien- bezeichnung	λ in $\mu\mu$	n	ν	Größe	Bemerkungen
Magnesium					
<i>Bd</i>	500—495	—	71	<i>S</i>	MgO
<i>T₁</i>	517	10	63	II	
<i>SL₁ n=4</i>	553	—	7	III	
<i>SL₁ n=5</i>	470	2	7	III	
Calcium					
<i>Bd</i>	558—547	—	107	(<i>S</i>)	Ca Metall?
<i>SL</i>	423	14	75	<i>S</i>	
<i>Bd</i>	625—615	31	74	(<i>S</i>)	Ca; CaCl ₂
<i>Bd</i>	600—590	22	72	(<i>S</i>)	Ca
<i>Bd</i>	610—602	19	69	(<i>S</i>)	Ca; CaF ₂ ?
<i>T₁</i>	445	10	52	I	
<i>ASL</i>	586	—	44	I	Darüber <i>Bd.</i> CaF ₂ 590—570
<i>ASL</i>	527	5	14	I	526, dreifach, stört
<i>Te</i>	459	4	11	(I)	
<i>ASL</i>	560	3	11	I	560—586 störende Linien
<i>SL₂</i>	488	5	9	I	
<i>SL₃</i>	504	—	7	I	
Strontium					
<i>SL</i>	461	6	94	<i>S</i>	
<i>Bd</i>	638—630	32	78	(<i>S</i>)	SrCl ₂
<i>Bd</i>	662—655	25	57	(<i>S</i>)	SrCl ₂
<i>PH</i>	422	5	21	I	
<i>T₁</i>	496	5	17	I	
<i>PH</i>	408	—	14	I	
<i>ASL</i>	548	4	12	I	552, 550 stören
<i>ASL</i>	523	3	9	I	525, 522, 515 stören
Barium					
<i>Bd</i>	526—521	11	67	(<i>S</i>)	Ba; BaCl ₂
<i>SL</i>	554	4	20	<i>S</i>	
<i>ASL</i>	653	4	12	I	650, 648 stören
<i>ASL</i>	614	4	11	I	
<i>PH</i>	455	5	10	I	
<i>PH</i>	493	3	9	I	
<i>T₁</i>	578	3	8	I	

wenn man von einer Hauptserie (*SL* 423) zur ersten (*SL₂* 504) und noch weiter zur zweiten Nebenserie (*SL₃* 488) fortschreitet. An den Flammen *SL₁ n=4* und *n=5* des Mg finden wir ferner die Regel bestätigt, daß die Lebensdauer innerhalb der Glieder einer Serie mit wachsendem *n* abnimmt. Denn die Messung an *SL₁ n=4* müßte bei Berücksichtigung der Augenempfindlichkeit ja bedeutend größer ausfallen. (Nicht hierher gehören die beiden *PH*-Flammen des Sr und die des Ba, ferner nicht

Tabelle 6.

Serien- bezeichnung	λ in $\mu\mu$	n	v	Größe	Bemerkungen
Kupfer					
<i>Bd</i>	560—550	—	84	(S)	CuCl ₂ ?
<i>ASL</i>	511	4	27	I	
<i>ASL</i>	570	2	16	I	
<i>ASL</i>	578	4	15	I	
<i>P₁</i>	515	2	14	I	
<i>P₁</i>	522	3	9	I	
Zink					
<i>T₂</i>	481	—	17	II	
<i>T₂</i>	472	—	15	II	
<i>T₂</i>	468	—	12	II	
<i>ASL</i>	636	—	7	III	
Aluminium					
<i>Bd</i>	560—535	—	69	S	Al
<i>Bd</i>	530—507	—	37	S	Al
<i>Bd</i>	502—484	—	35	S	Al
<i>Bd</i>	482—449	—	29	S	Al
<i>Bd</i>	675—600	—	13	S	Al

die beiden P_1 -Flammen des Cu, denn diese bilden jeweils zusammen ein Paar mit demselben n . Ebenso bilden die drei T_2 -Flammen des Zn zusammen ein einziges Triplet mit demselben n .) Ein Vergleich der einzelnen Erdalkalien und auch der anderen Metalle untereinander scheint hier noch schwerer durchführbar und mit noch größerer Unsicherheit verknüpft, als bei den Alkalien.

19. Von größter Bedeutung aber ist der Zusammenhang der erhaltenen Nachleuchtzeiten mit den von Hrn. Hörnle¹⁾ angegebenen Flammengrößen. Diese sind nach der Bezeichnungsweise der Allgemeingruppierung des Hrn. Hörnle in den Tabellen 5 und 6 mit angegeben. Die Größe von Flammen, die sich in der Hörnleschen Arbeit nicht finden, wurde neu bestimmt, was durch Einklammern angedeutet ist. Man erkennt wieder, wie bei den Alkalien, durchgehend ohne Ausnahme die Übereinstimmung der Hörnleschen Größenangaben mit der Reihenfolge der hier gefundenen Nachleuchtdauer.

Zugleich zeigt sich, daß mit der zeitlichen Beobachtungsmethode noch eine bedeutend schärfere Einteilung der einzelnen Spektre erreichbar ist, als mit der räumlichen.

1) A. Hörnle, Diss. Heidelberg 1920. Auch Starks Jahrbuch 1921.

C. Photographische Beobachtungen am Quecksilber.

20. Für die Messung der Nachleuchtdauern war ursprünglich eine photographische Methode versucht und für die Emission der Quarzquecksilberlampe¹⁾ auch mit Erfolg durchgeführt worden. Das Spektrum fällt eine kurze Zeit hindurch, nämlich während der ersten Hälfte der Öffnungszeit eines Momentverschlusses, auf eine schnell rotierende photographische Trommel, und wird dann dadurch zum Erlöschen gebracht, daß der Bewegungsmechanismus des Momentverschlusses den Lampenstrom ausschaltet. Jede Spektrallinie ruft also auf dem Film einen schwarzen Strich hervor, der um so länger ist, je größer die Nachleuchtdauer der betreffenden Linien nach dem Ausschalten des Lampenstromes ist.

21. Es zeigte sich, daß die Linie 254μ alle anderen fast gleichzeitig verschwindenden Linien um 0,0011 Sek. an Lebensdauer übertraf. Diese langlebigste Linie spielt aber andererseits nach Hrn. Hörnle die gleiche Rolle, wie die Hauptserienlinien der Alkalien, d. h. sie wird vorwiegend im Saume emittiert und ist neutralen Atomen zuzuschreiben. Die Resultate der zeitlichen und der räumlichen Beobachtungsmethode decken sich also auch hier wieder vollständig.

IV. Schlußfolgerungen.

22. Sämtliche unter III. A, B, C aufgeführten Nachleuchtzeiten ergeben also ausnahmslos, wenn man sie bei jedem Element nach ihrer Größe anordnet, jeweils ganz genau die gleiche Gruppierung, wie sie auch von Hrn. Hörnle bei Zusammenfassen der Spektralflammen nach ihrer räumlichen Anordnung

1) Damals wurde auch versucht, die Lebensdauern an Alkalispektren auf photographischem Wege zu ermitteln. Jedoch waren die Ergebnisse recht unbefriedigend. Erst jetzt, nachdem mit Hilfe der visuellen Untersuchungen einige Klarheit geschaffen war, konnte man nachträglich stellenweise dieselben Gesetzmäßigkeiten wie bei den neuen Beobachtungen wiederfinden. Etwas deutlicher tritt hervor, daß die Nachleuchtdauer innerhalb einer Serie mit steigendem n abnimmt.

Dieser Fall scheint geeignet, von neuem darzutun, daß die Beobachtung mit dem Auge der photographischen Untersuchungsweise überall dort bei weitem vorzuziehen ist, wo die vorhandene Helligkeit überhaupt zur Beobachtung genügt. (Die Außerachtlassung hiervon hat zum Irrtum der Herren Li Fo Mi und Kayser geführt.)

angegeben wird. Dieses Übereinstimmen der zeitlichen mit der räumlichen Einteilung weist darauf hin, daß beide Erscheinungen auf dieselbe physikalische Ursache zurückzuführen sind. Da die räumliche Anordnung durch die Emissionstemperaturen bedingt wird, so liegt es nahe, auch die zeitliche mit diesen in Zusammenhang zu bringen.

In der Tat werden sicherlich diejenigen Linien nach der Unterbrechung des Lichtbogens zuerst erlöschen, zu deren Erzeugung die höchste Temperatur nötig ist, da ja sofort mit dem Öffnen des Stromes Abkühlung einsetzt. Am längsten nach Ausschalten werden die Linien sichtbar bleiben, zu deren Auftreten es der geringsten Temperatur bedarf. Je kürzer also eine Linie nachleuchtet, um so höher muß die Temperatur sein, die zu ihrer Emission nötig ist.

Im Lichtbogen ist die Temperaturverteilung, wie Hr. Hörnle besonders bestätigte, derart, daß der Saum der Bogenflammen am kältesten bleibt, während die Temperatur gegen das Innere der Flamme hin beständig zunimmt, und zwar in einer Schichtung, welche an die Flammenform (nicht etwa an die elektrische Stromverteilung) gebunden ist. Demnach müssen notwendigerweise die Linien von kürzester Nachleuchtdauer aus dem Innersten der Bogenflammen stammen, während die Entstehung länger leuchtender Linien ihren Sitz in weiter außen gelegenen Bogenschichten hat. Man kann so aus den Nachleuchtzeiten auch indirekt auf die räumliche Anordnung der Emission schließen und erhält genau dieselbe räumliche Gruppierung, wie sie auch bei den früheren Untersuchungen^{1), 2), 3)} schon gefunden wurde. Die früheren Beobachtungen werden also durch die vorliegende Arbeit von neuem bestätigt.

23. Durch Zurückführung des zeitlichen Verhaltens auf die Temperaturvorgänge erklärt sich auch leicht die Erscheinung, daß man bei einzelnen Neberserienflammen mit wachsender Zeit nach dem Ausschalten des Stromes ein deutliches Zusammenschrumpfen wahrnahm trotz des Weiterfahrens der in

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 11. S. 636. 1903.

2) Jos. Kramsztyk, Diss. Heidelberg 1914; Ann. d. Phys. 48. S. 375. 1914.

3) A. Hörnle, Diss. Heidelberg 1920. Auch Starks Jahrbuch 1921.

Bewegung befindlichen Flammengase. Denn der Entstehungsraum der Nebenserien zieht sich ja mit dem Sinken der Temperatur rasch mehr und mehr nach dem Flammeninnern hin zusammen, bis schließlich auch im innersten Kern die Abkühlung so weit fortgeschritten ist, daß die Emission der Nebenserie aufhören muß.

Gleichzeitig aber werden mit dem Sinken der Temperatur auch tiefer und tiefer liegende Schichten des Bogens fähiger, die zu Anfang vorzugsweise im Saum vorhandene Hauptserie zu erzeugen. Verschwinden die Nebenserienflammen mit der hohen Temperatur im Bogeninnersten völlig, so wird bald der ganze Flammenraum allein von der Emission der Hauptserie erfüllt, die nur verhältnismäßig niedriger Temperatur bedarf, und die zu Anfang vorhandene Höhlung geht verloren. Dies mag mit ein Grund dafür sein, daß während aller zeitlichen Beobachtungen nie mehr die sonst deutlichen Höhlungen gesehen werden konnten.¹⁾

Endlich läßt sich die in 16 d) angegebene Erscheinung, daß bei Hauptserienflammen die Nachleuchtzeit mit dem Atomgewicht wächst, ebenfalls im Zusammenhang mit der Temperatur erklären. Man muß nur beachten, daß auch die Emissivität der Metallatome mit dem Atomgewicht zunimmt. Bei großer Emissivität bedarf das Atom nur geringerer Temperatur, um ein Elektron zu verlieren und also bei dessen Rückkehr (d. i. im elektrisch-neutralen Zustand) eine Hauptserienlinie zu erzeugen.²⁾ Die Abkühlung kann hier also weiter als bei Metallen geringerer Emissivität fortschreiten, bis die Hauptserienlinien völlig erlöschen. Daß andererseits ein Bogen mit Metaldampf größerer Emissivität überhaupt mit geringerer

1) Sicherlich ist dies aber auch z. T. darauf zurückzuführen, daß man überhaupt nicht dauernd dieselbe Bogenflamme im Spektroskop sieht, sondern bei jeder Stromunterbrechung verschwindet die alte und entsteht eine neue Flamme, die oft nicht ganz die Stelle der alten einnimmt. Die meisten so aufeinander folgenden Flammen decken sich nicht genau und rufen in ihrer Gesamtheit im Auge den Eindruck eines verwischten Bildes hervor.

2) P. Lenard, a. a. O. S. 231. 242 ff. 1905; ferner P. Lenard, Sitzungsber. der Heidelb. Akad. 1914 A. 17. Abschn. 5. S. 27.

Temperatur brennt¹⁾, zeigt die Beobachtung, daß die *D*-Flamme des Na, die bei Li und K als Verunreinigung mit beobachtet wurde, bei K nur noch 0,0079 Sek. nachleuchtete, während sie bei Li 0,0137 Sek. lang sichtbar war. Kalium erreicht also bei Abkühlung rascher die Grenztemperatur, bei der Na *D* noch leuchten kann, als Lithium.

V. Zusammenfassung.

24. a) Es wird eine Methode angegeben, um die Nachleuchtdauer der einzelnen Spektralflammen nach dem Ausschalten des Bogenstromes quantitativ zu bestimmen.

b) Die Anordnung der Spektralflammen nach ihrer Nachleuchtdauer führt in allen zur Beobachtung gelangten Fällen (Alkalien, Erdalkalien, Cu, Zn, Al, Hg) genau zu den gleichen Resultaten wie die Anordnung nach den Flammengrößen. Die „zeitliche“ und die „räumliche“ Methode sind also allgemein geeignet, sich gegenseitig zu ergänzen, wobei beide Methoden ihre besonderen Vorzüge und Beschränkungen besitzen.

c) Die Gleichheit des äußeren Resultats läßt sich auf die Gleichheit der physikalischen Grundlage zurückführen. Bei beiden Methoden ist die Temperaturverteilung im Bogen das allein Maßgebende, indem diejenige Emissionsform, welche den höchsten Temperaturbereich erfordert, einerseits bei der räumlichen Methode am weitesten im Innern des Bogens liegt und andererseits bei der zeitlichen Methode die kürzeste Nachleuchtdauer zeigen muß. Mit der vorliegenden Arbeit wird also ein erneuter Beweis für die Richtigkeit der Theorie von der stufenartigen Anordnung der Lichtemission nach der Temperatur des Bogens erbracht.

d) Einzelergebnisse:

α) Bei den Alkalien gelten nach Beseitigung der durch die verschiedene Farbenempfindlichkeit des Auges bedingten Fälschungen folgende Gesetzmäßigkeiten:

1. Die Lebensdauer ist am größten für Flammen der Hauptserie, bedeutend kürzer leuchten diejenigen der ersten, am kürzesten die Flammen der zweiten Nebenserie.

1) Von Hrn. Hörnle bereits aus der verschiedenen Breite der Flammen bei Metallen verschiedener Emissivität gefunden. Diss. S. 61 ff.

2. Innerhalb einer jeden Serie nimmt die Lebensdauer bei höheren und höheren Gliedern, also mit wachsendem n ab.

3. Die Lebensdauer wächst mit dem Atomgewicht, d. h. mit steigender Emissivität der Metalle.

4. Die Temperatur des Bogens nimmt mit wachsender Emissivität, also größerer Leitfähigkeit des eingeführten Metalls ab.

β) Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Gesetzmäßigkeiten 1 und 2 auch bei allen anderen untersuchten Metallen die Sätze 3 und 4 wenigstens bei Elementen ein und derselben Vertikalreihe des periodischen Systems zutreffen.

γ) An der *D*-Flamme des Natriums und indirekt auch an den ganzen Spektren des Li, Na und K konnte der Vorgang des Erlöschens im einzelnen genau studiert werden. Die Bogenflamme zerreißt, da die leuchtenden Metallatome sich ständig mit großer Geschwindigkeit nach außen bewegen (bei Na etwa mit 140 cm/Sek. kurz nach Ausschalten des Stromes), während plötzlich vom erkaltenden Flammenansatzpunkt her nur mehr sehr verminderte Dampfnachfuhr erfolgt. Ein zurückbleibender Flammenstumpf zieht sich nach den Kohlen hin zusammen und leuchtet noch beträchtliche Zeit nach.

δ) Linie 254 des Quecksilbervakuumbogens zeigt gegenüber anderen Hg-Linien zeitlich dasselbe Verhalten wie die Hauptserienlinien der Alkalien gegen ihre Nebenserien.

(Eingegangen 1. Dezember 1921.)

2. *Das elektrische Molekularfeld; von Richard Gans.*

Das Verhalten einer Substanz, deren Molekeln nach heutiger Anschauung Systeme elektrischer Ladungen sind, hängt von dem Felde ab, das am Orte einer bestimmten Molekel von den übrigen Molekeln erzeugt wird.

Deshalb ist es von Wichtigkeit, dieses molekulare Feld zu ermitteln. Ich habe mich¹⁾ mit diesem Problem beim Studium des Paramagnetismus beschäftigt, indem ich meinen Überlegungen einen von Markoff²⁾ abgeleiteten Satz der Wahrscheinlichkeitsrechnung zugrunde legte. Markoff macht bei der mathematischen Entwicklung eine Vernachlässigung, schätzt aber den Grad der Annäherung seiner Endformel nicht ab, noch gibt er an, unter welchen Bedingungen dieselbe überhaupt genähert gilt. Laue³⁾ sucht die Berechtigung der Markoffschen Vernachlässigung zu begründen, doch ist seine Schlußweise nicht streng. Castelnuevo⁴⁾ hat das Theorem neuerdings nach anderer, einwandfreier Methode wieder abgeleitet, aber unter beschränkenden Bedingungen, die die Anwendbarkeit sehr beeinträchtigen, so daß wir uns seiner Ergebnisse nicht bedienen können, da wir den Satz allgemein brauchen. Schließlich hat Holtsmark⁵⁾ auf Anregung von Debye sich mit der Aufgabe beschäftigt und glaubt, die allgemeine Lösung gefunden zu haben. Jedoch stimmt das auch nicht, da, wie wir sehen werden, das Markoff-Castelnuevo-sche Resultat nur bei sehr dichter Verteilung der Molekeln

1) R. Gans, Ann. d. Phys. 50. S. 163. 1916.

2) A. A. Markoff, Wahrscheinlichkeitsrechnung. Leipzig u. Berlin 1912. S. 173.

3) M. v. Laue, Ann. d. Phys. 47. S. 857. 1915.

4) G. Castelnuevo, Calcolo delle probabilità. Milano-Roma-Napoli 1919. S. 348.

5) J. Holtsmark, Ann. d. Phys. 58. S. 577. 1919.

gilt, das Holtsmarksche dagegen den Grenzfall äußerst geringer Verteilungsdichte darstellt.

Das alles wird im folgenden bei der Ableitung der strengen und allgemein gültigen Formel klar werden, und zwar werde ich mich, um Raum zu sparen, soweit das möglich ist, auf Holtsmark beziehen.

§ 1. Die Wahrscheinlichkeitsfunktion.

Die Wahrscheinlichkeit, daß die Komponenten des molekularen Feldes A bzw. zwischen den Werten A_x und $A_x + dA_x$; A_y und $A_y + dA_y$; A_z und $A_z + dA_z$ liegt, heiße $W(A_x, A_y, A_z) dA_x \cdot dA_y \cdot dA_z$. Da bei vollkommener Unordnung der Teilchen diese Wahrscheinlichkeit nur von der Resultante

$$A = \sqrt{A_x^2 + A_y^2 + A_z^2}$$

abhängen kann, so daß als Volumelement des A -Raumes $4\pi A^2 dA$ gewählt werden kann, so wollen wir der Kürze halber die Wahrscheinlichkeit, daß der absolute Wert des Vektors zwischen A und $A + dA$ liegt, mit Benutzung desselben Funktionszeichens W durch $W(A) dA$ bezeichnen, so daß also

$$W(A) = 4\pi A^2 W(A_x, A_y, A_z)$$

wird. Ganz allgemein soll also $W(\gamma)$ die durch $d\gamma$ dividierte Wahrscheinlichkeit dafür sein, daß γ zwischen γ und $\gamma + d\gamma$ liegt. Diese Bezeichnungsweise wird im folgenden die Ausdrucksweise vereinfachen.

Nach Holtsmark (siehe seine Formel (8)) ist

$$(1) \quad W(A_x, A_y, A_z) = \frac{1}{8\pi^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi d\eta d\zeta e^{-i(\xi A_x + \eta A_y + \zeta A_z)} J^N,$$

wo

$$(2) \quad J = \frac{\int e^{i(\xi h_x + \eta h_y + \zeta h_z)} w d\tau}{\int w d\tau}$$

ist und N die Anzahl Molekeln, h_x, h_y, h_z die Komponenten des von einer Molekel am Orte der ausgezeichneten Molekel hervorgerufenen Feldes, $d\tau$ das Volumelement eines Raumes bezeichnet, dessen Koordinaten die die Lage der Molekel bestimmenden Parameter sind. Im Falle von Dipolen bestimmt sich die Lage z. B. durch die Koordinaten x, y, z des Mittel-

punktes des Dipols und durch zwei Winkel γ, ψ , die die Achse des Dipols festlegen. Hier wäre also etwa

$$d\tau = dx dy dz d\gamma d\psi$$

zu setzen. $w d\tau$ ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Teilchen in $d\tau$ liegt, und die Integrationen in (2) beziehen sich auf den ganzen Raum τ , in dem die Teilchenmittelpunkte überhaupt liegen können.

Führen wir den absoluten Wert ϱ des Vektors mit den Komponenten ξ, η, ζ ein und bezeichnen $\angle(\varrho, A) = \Theta$; $\angle(\varrho, h) = \vartheta$, so wird

$$(3) \quad W(A) = \frac{A^2}{\pi} \int_0^\infty \int_0^\pi \varrho^2 d\varrho \sin \Theta d\Theta e^{-i\varrho A \cos \Theta} J_N;$$

$$(4) \quad J = \frac{\int e^{i\varrho h \cos \vartheta} w d\tau}{\int w d\tau}.$$

Die Integration bzgl. Θ läßt sich in (3) ohne weiteres ausführen und ergibt

$$(5) \quad W(A) = \frac{2A}{\pi} \int_0^\infty \varrho d\varrho \sin(\varrho A) \cdot J_N.$$

Zur Berechnung von J entwickeln wir $e^{i\varrho h \cos \vartheta}$ in die Reihe

$$(6) \quad e^{i\varrho h \cos \vartheta} = \sum_{x=0}^{\infty} \frac{(i h \varrho \cos \vartheta)^x}{x!}.$$

J ist dann nach (4) der Mittelwert dieser Summe über alle N -Teilchen. Diesen Mittelwert können wir folgendermaßen bilden. Zuerst berechnen wir den Mittelwert der Summe über alle Teilchen, die in einer Kugelschale der Radien r und $r + dr$ liegen, deren Zentrum die ausgezeichnete Molekel bildet. Dann multiplizieren wir mit $\frac{4\pi n r^2 dr}{N}$, unter n die Anzahl Teilchen je Volumeinheit verstanden, und integrieren über den ganzen den Mittelpunkten der Molekeln zur Verfügung stehenden Raum, d. h. von $r = s$ bis $r = \infty$, wo s den Molekulardurchmesser bedeutet.

ϱ ist hierbei ein im Raum fester Vektor, der mit der Achse eines räumlichen Polarkoordinatensystems zusammenfallen möge. Da aus Symmetriegründen ein bestimmtes h für

jedes $\vartheta = \vartheta(q, h)$ gleich wahrscheinlich ist, so können wir ohne weiteres in (6) den Mittelwert über alle ϑ bilden. Dabei zeigt sich, daß nur die geraden κ ($\kappa = 2\nu$) Beiträge liefern, und es ergibt sich

$$(7) \quad J = \frac{4\pi n}{N} \int_0^\infty r^2 dr \sum_{\nu=0}^{\infty} (-1)^\nu q^{2\nu} \frac{[h^{2\nu}]}{(2\nu+1)!},$$

unter $[h^{2\nu}]$ den Mittelwert von $h^{2\nu}$ über alle möglichen Anordnungen der Teilchen der unendlich dünnen Kugelschale verstanden.

Trennen wir von der Summe in (7) den $\nu = 0$ entsprechenden Term ab und berücksichtigen, daß

$$\frac{4\pi n}{N} \int_0^\infty r^2 dr = 1$$

ist, so folgt

$$(8) \quad J = 1 - \frac{4\pi n}{N} \sum_{\nu=1}^{\infty} (-1)^{\nu-1} \frac{q^{2\nu}}{(2\nu+1)!} \int_0^\infty [h^{2\nu}] r^2 dr.$$

Wir haben nun h^2 durch die Lage des Teilchens auszudrücken, und zwar wollen wir, wie Holtsmark, den Fall von Ionen der Ladung e , den von Dipolen des Moments m und den von achsensymmetrischen Quadrupolen der charakterisierenden Konstanten A (Holtsmarks A) behandeln. Dann ergibt sich (vgl. Holtsmark, S. 587 und 590), wie eine einfache Rechnung lehrt,

$$(9) \quad \begin{cases} \text{für Ionen} & h^2 = \frac{e^2}{r^4}, \\ \text{für Dipole} & h^2 = \frac{m^2}{r^6} (1 + 3 \cos^2 \gamma), \\ \text{für Quadrupole}^1 & h^2 = \frac{9}{4} \frac{A^2}{r^8} (1 - 2 \cos^2 \gamma + 5 \cos^4 \gamma). \end{cases}$$

1) Die Holtsmarkschen Formeln (22) sind falsch, sie müssen lauten:

$$h_x = -\frac{3Ax}{2r^5} (1 - 5 \cos^2 \gamma); \quad h_y = -\frac{3A \cdot y}{2r^5} (1 - 5 \cos^2 \gamma);$$

$$h_z = -\frac{3A \cdot z}{2r^5} (1 - 5 \cos^2 \gamma) - \frac{3A \cdot z}{r^5}.$$

Daher gelten auch die numerischen Werte seiner Schlußfolgerungen für Quadrupole nicht.

Hier bedeutet γ den Winkel, den die Achse des Teilchens mit r bildet. Zusammenfassend können wir diese drei Formeln schreiben:

$$(10) \quad h_p^2 = \frac{z_p^2 Z_p^2}{r^{2p}},$$

wo für Ionen, Dipole und Quadrupole p bzw. die Werte 2, 3, 4 hat und

$$(11) \quad \begin{cases} Z_2^2 = 1; & Z_3^2 = 1 + 3\zeta^2; & Z_4^2 = \frac{3}{4}(1 - 2\zeta^2 + 5\zeta^4) \\ x_2 = e; & x_3 = m; & x_4 = A \end{cases}$$

ist mit $\zeta = \cos \gamma$.

Substituieren wir (10) in (8), integrieren über r und führen die Bezeichnungen ein

$$(12) \quad \alpha = 4\pi n s^3; \quad \frac{z_p^2}{s^p} Z_p = u_p,$$

so folgt

$$(13) \quad J = 1 - \frac{\alpha}{N} \int_0^1 U_p d\zeta,$$

wo

$$(14) \quad U_p = \sum_{r=1}^{\infty} \frac{(-1)^{r-1} u_p^{2r}}{(2r+1)!(2pr-3)}.$$

Ist die Anzahl N der Teilchen sehr groß, so wird nach (13)

$$(15) \quad J^N = e^{-\alpha \mathfrak{G}_p(z)}$$

mit

$$(16) \quad z = \frac{z_p^2}{s^p}; \quad \mathfrak{G}_p = \int_0^1 U_p(z \cdot Z_p) d\zeta.$$

Substituieren wir schließlich (15) in (5) und führen die *reduzierte Feldstärke*

$$(17) \quad \gamma_p = \frac{A s^p}{z_p}$$

ein, so ergibt sich

$$(18) \quad W(\gamma_p) = \frac{2\gamma_p}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} z dz \cdot \sin(\gamma_p z) e^{-\alpha \mathfrak{G}_p(z)}.$$

Das ist die von uns gesuchte Wahrscheinlichkeitsfunktion. Sie hängt außer von dem Argument γ_p (der reduzierten Feld-

stärke) noch von dem Parameter $\alpha = 4\pi n s^3$ ab. Kennt man die Funktion $\mathfrak{G}_p(z)$, die nur von z abhängt, so kann man die Wahrscheinlichkeitsfunktion für ein bestimmtes α durch Quadratur des bestimmten Integrals in (18) berechnen.

§ 2. Die Funktion $\mathfrak{G}_p(z)$.

Für kleine Werte von z und somit von u eignet sich zur Berechnung von $\mathfrak{G}_p(z)$ die Reihenentwicklung (14) für U_p . Es ist

$$(19) \quad U_p = \frac{u^3}{3!(2p-3)} - \frac{u^4}{5!(4p-3)} + \frac{u^6}{7!(6p-3)} - \dots,$$

und somit nach (16)

$$(20) \quad \mathfrak{G}_p(z) = \frac{z^3 [Z_p^3]}{3!(2p-3)} - \frac{z^4 [Z_p^4]}{5!(4p-3)} + \frac{z^6 [Z_p^6]}{7!(6p-3)} - \dots$$

Hier bedeuten die eckigen Klammern ganz bestimmte Zahlen, nämlich die Mittelwerte über ζ der geraden Potenzen der durch (11) definierten Funktionen $Z_p(\zeta)$.

Für Ionen ($p = 2$) wird

$$(20a) \quad \mathfrak{G}_2(z) = \frac{z^3}{3! \cdot 1} - \frac{z^4}{5! \cdot 5} + \frac{z^6}{7! \cdot 9} - \frac{z^8}{9! \cdot 13} + \dots,$$

für Dipole ($p = 3$)

$$(20b) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{G}_3(z) &= \frac{z^3}{9} [1 - 0,04z^2 + 0,001579z^4 - 4,753 \cdot 10^{-5}z^6 \\ &\quad + 1,083 \cdot 10^{-6}z^8 - 1,904 \cdot 10^{-8}z^{10} \\ &\quad + 2,643 \cdot 10^{-10}z^{12} - \dots]; \end{aligned} \right.$$

für Quadrupole ($p = 4$)

$$(20c) \quad \mathfrak{G}_4(z) = \frac{z^3}{10} [1 - 0,07747z^2 + \dots].$$

Wir können der durch (14) definierten Funktion U_p eine andere Gestalt geben, die es ermöglicht, \mathfrak{G}_p für große Argumente zu berechnen. Setzen wir $u_p = t^p$, so ergibt sich

$$U_p = \sum_{v=1}^{\infty} \frac{(-1)^{v-1} t^{2vp}}{(2v+1)!(2p-3)}$$

und somit

$$(21) \quad \left\{ \begin{aligned} t^4 \frac{d}{dt} \left(\frac{U_p}{t^3} \right) &= \sum_{v=1}^{\infty} (-1)^{v-1} \frac{t^{2vp}}{(2v+1)!} \\ &= \sum_{v=1}^{\infty} (-1)^{v-1} \frac{u_p^{2v}}{(2v+1)!} = \frac{u_p - \sin u_p}{u_p}, \end{aligned} \right.$$

woraus

$$(22) \quad U_p = \frac{u_p^{\frac{3}{p}}}{p} \int \frac{u_p - \sin u_p}{u_p^{\frac{3}{p} + 2}} du_p$$

folgt.

Durch wiederholte partielle Integration können wir diesem Ausdruck die Form geben

$$(23) \quad \left\{ \begin{aligned} U_p = & -\frac{1}{3} + \frac{\sin u_p}{(3+p)u_p} + \frac{p \cos u_p}{3(3+p)} \\ & + \frac{p u_p^{\frac{3}{p}}}{3(3+p)} \int_0^{u_p} \frac{\sin u_p}{u_p^{\frac{3}{p}}} du_p, \end{aligned} \right.$$

oder, indem wir das letzte Integral noch einmal durch partielle Integration umformen,

$$(23') \quad \left\{ \begin{aligned} U_p = & -\frac{1}{3} + \frac{\sin u_p}{(3+p)u_p} + \frac{p \cos u_p}{3(3+p)} - \frac{p^2 u_p \sin u_p}{3(3+p)(3-p)} \\ & + \frac{p^3 u_p^{\frac{3}{p}}}{3(9-p^2)} \int_0^{u_p} \frac{\cos u_p}{u_p^{\frac{3}{p}-1}} du_p. \end{aligned} \right.$$

Für $p = 2$ ist (23') geeignet, für $p = 3, 4$ dagegen (23). So ergibt sich

$$(24a) \quad \left\{ \begin{aligned} U_2 = & -\frac{1}{3} + \frac{\sin u}{5u} + \frac{2 \cos u}{15} - \frac{4u \sin u}{15} + \frac{4u^{\frac{3}{2}}}{15} \\ & \int_0^u \frac{\cos u}{\sqrt{u}} du. \end{aligned} \right.$$

$$(24b) \quad U_3 = -\frac{1}{3} + \frac{\sin u}{6u} + \frac{\cos u}{6} + \frac{u}{6} \int_0^u \frac{\sin u}{u} du.$$

$$(24c) \quad U_4 = -\frac{1}{3} + \frac{\sin u}{7u} + \frac{4 \cos u}{21} + \frac{4u^{\frac{4}{3}}}{21} \int_0^u \frac{\sin u}{u^{\frac{4}{3}}} du.$$

Die in (24a) und (24b) auftretenden Integrale sind als Fresnelsches Integral bzw. Integralsinus bekannt. Für diese gelten die folgenden asymptotischen Entwicklungen.¹⁾

$$\int_0^u \frac{\cos u}{\sqrt{u}} du = \sqrt{\frac{\pi}{2}} + 2\sqrt{u} \left(\frac{1}{2u} - \frac{1 \cdot 3}{(2u)^3} + \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7}{(2u)^5} - \dots \right) \sin u \\ - 2\sqrt{u} \left(\frac{1}{(2u)^3} - \frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{(2u)^5} + \dots \right) \cos u.$$

$$\int_0^u \frac{\sin u}{u} du = \frac{\pi}{2} - \frac{\cos u}{u} \left(1! - \frac{2!}{u^2} + \frac{4!}{u^4} - \dots \right) - \frac{\sin u}{u} \\ \left(\frac{1!}{u} - \frac{3!}{u^3} + \dots \right).$$

Ebenso läßt sich ableiten

$$\int_0^u \frac{\sin u}{u^{\frac{3}{2}}} du = \frac{\pi}{2\Gamma(\frac{3}{4})\sin(\frac{3\pi}{8})} \\ - \frac{\cos u}{u^{\frac{1}{2}}} \left(1 - \frac{3 \cdot 7}{(4u)^2} + \frac{3 \cdot 7 \cdot 11 \cdot 15}{(4u)^4} - \dots \right) \\ - \frac{\sin u}{u^{\frac{3}{2}}} \left(\frac{3}{4u} - \frac{3 \cdot 7 \cdot 11}{(4u)^3} + \dots \right).$$

Mit diesen Entwicklungen nehmen die U die Form an

$$(25a) \quad U_2 = \frac{4}{15} \sqrt{\frac{\pi}{2}} u^{\frac{3}{2}} - \frac{1}{3} + \frac{\cos u}{2u^2} + \frac{7}{4} \frac{\sin u}{u^3} + \dots$$

$$(25b) \quad U_3 = \frac{1}{3} \left(\frac{\pi u}{4} - 1 + \frac{\cos u}{u^2} + \frac{3 \sin u}{u^3} + \dots \right),$$

$$(25c) \quad U_4 = 0,26428 u^{\frac{3}{4}} - \frac{1}{3} + \frac{\cos u}{4u^2} + \frac{11}{16} \frac{\sin u}{u^3} + \dots$$

Aus U berechnet sich \mathfrak{G} , indem man nach (16) und (12) u durch $z \cdot Z$ ersetzt und dann über ζ integriert.

Da nach (11) $Z_2 = 1$ ist, ergibt sich einfach

$$(26a) \quad \mathfrak{G}_2(z) = \frac{4}{15} \sqrt{\frac{\pi}{2}} z^{\frac{3}{2}} - \frac{1}{3} + \frac{\cos z}{2z^2} + \frac{7}{4} \frac{\sin z}{z^3} + \dots$$

1) Vgl. z. B. E. Jahneke und F. Emde, Funktionentafeln. S. 19 und 23. Leipzig und Berlin 1909.

Ferner wird

$$\mathfrak{G}_3(z) = \frac{\pi}{12} z \int_0^1 \sqrt{1+3\zeta^2} d\zeta - \frac{1}{3} + \frac{1}{3} \int_0^1 d\zeta \frac{\cos(\pi \cdot \sqrt{1+3\zeta^2})}{\zeta^2(1+3\zeta^2)} + \dots$$

Da aber

$$\int_0^1 \sqrt{1+3\zeta^2} d\zeta = \frac{1}{2\sqrt{3}} \ln(2+\sqrt{3}) = 1,38017$$

ist, so ergibt sich durch die Substitution $\tau = \sqrt{1+3\zeta^2}$ in dem letzten Integral der vorigen Gleichung

$$\mathfrak{G}_3(z) = 0,361325z - \frac{1}{3} + \frac{1}{3\sqrt{3}\pi^2} \int_1^2 \frac{\cos(\tau \cdot z)}{\tau \sqrt{\tau^2-1}} d\tau + \dots$$

Nun ist aber, wie sich leicht zeigen läßt, für große z

$$\int_1^2 \frac{\cos(\tau z)}{\tau \sqrt{\tau^2-1}} d\tau = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} \cos\left(z + \frac{\pi}{4}\right),$$

so daß schließlich

$$(26b) \quad \mathfrak{G}_3(z) = 0,3613z - \frac{1}{3} + 0,2412 \frac{\cos\left(z + \frac{\pi}{4}\right)}{z^{3/2}} + \dots$$

wird. Endlich ist

$$\mathfrak{G}_4(z) = 0,26428z^{2/3} \int_0^1 Z_4 d\zeta - \frac{1}{3} + \dots$$

Die Quadratur über Z_4 läßt sich [vgl. (11)] numerisch nach der Simpsonschen Regel durchführen und ergibt 1,4652, so daß

$$(26c) \quad \mathfrak{G}_4(z) = 0,38721z^{2/3} - \frac{1}{3} + \dots$$

Mittels der Formeln (20) und (26) läßt sich $\mathfrak{G}(z)$ berechnen, und man erhält

z	$\mathfrak{G}_2(z)$
0	0,0000
0,5	0,0416
1	0,1650
2	0,6413
3	1,381
4	2,318
6	4,589
8	7,31
10	10,24

Von $z=10$ ab gilt bereits mit der von uns erstrebten Genauigkeit

$$\mathfrak{G}_2 = 0,3342z^{2/3} - \frac{1}{3}.$$

z	$\mathfrak{G}_3(z)$	z	$\mathfrak{G}_3(z)$
0,0	0,00000	0,9	0,08717
0,1	0,00111	1,0	0,1068
0,2	0,00444	1,5	0,2394
0,3	0,00996	2,0	0,3833
0,4	0,01766	2,5	0,5567
0,5	0,02750	3,0	0,7403
0,6	0,03943	3,5	0,9249
0,7	0,05340	4,0	1,110
0,8	0,06933		

Für $z = 4$ gilt bereits mit einem Fehler von
 $0,005 \mathfrak{G}_3 = 0,3613 z - \frac{1}{3}$.

§ 3. Grenzfälle der Wahrscheinlichkeitsfunktion.

Ist $\alpha = 4\pi n s^3$ sehr groß, so kann man in (18) die Funktion $\mathfrak{G}_p(z)$ durch den ersten Term der Reihenentwicklung $c_p z^2$ ersetzen, wo nach

$$(20) \quad c_2 = \frac{1}{6}; \quad c_3 = \frac{1}{9}; \quad c_4 = \frac{1}{10}$$

ist und erhält

$$(27) \quad W(\gamma_p) = \frac{2\gamma_p}{\pi} \int_0^\infty z \, dz \sin(\gamma_p z) e^{-\alpha c_p z^2}.$$

Setzen wir

$$(28) \quad \sqrt{\alpha c_p} z = t; \quad \frac{\gamma_p}{2\sqrt{\alpha c_p}} = \beta_p,$$

so wird

$$\begin{aligned} W(\beta_p) &= \frac{8\beta_p}{\pi} \int_0^\infty t \, dt \sin(2\beta_p t) \cdot e^{-t^2} \\ &= -\frac{4\beta_p}{\pi} \frac{d}{d\beta_p} \int_0^\infty \cos 2\beta_p t \cdot e^{-t^2} dt, \end{aligned}$$

d. h.

$$(29) \quad W(\beta_p) = \frac{4\beta_p^2}{\sqrt{\pi}} e^{-\beta_p^2}.$$

Die Wahrscheinlichkeitsfunktion ist somit eine Gauss'sche, so wie es der Markoffsche Satz verlangt. Wir sehen also, daß das für sehr große α , d. h. für sehr dichte Lagerung der Molekeln eintritt. Es gilt nach (28), (17) und (11)

$$(30) \quad \left\{ \begin{aligned} \beta_2 &= \frac{1}{2\sqrt{\frac{2}{3}\pi}} \sqrt{\frac{s}{e^2 n}} A; & \beta_3 &= \frac{1}{\frac{4}{3}\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{s^3}{m^2 n}} A; \\ \beta_4 &= \frac{1}{4\sqrt{\frac{\pi}{10}}} \sqrt{\frac{s^5}{d^2 n}} A. \end{aligned} \right.$$

Die Wahrscheinlichkeit hängt also in diesem Grenzfalle von einem einzigen Argument, einer reduzierten Feldstärke A/A_0 ab, und zwar ist für Ionen, Dipole bzw. Quadrupole

$$(31) \quad A_0^2 = \frac{8\pi}{3} \frac{n e^2}{s}; \quad A_0^2 = \frac{16\pi}{9} \frac{n m^2}{s^3}; \quad A_0^2 = \frac{8\pi}{5} \frac{n d^2}{s^5}.$$

In allen drei Fällen ist also die Normalfeldstärke A_0 der Wurzel aus der Dichte proportional.

Zweitens betrachten wir den Fall sehr kleiner Dichte (α sehr klein). Dann darf man $\mathfrak{G}(z)$ in (18) durch seine asymptotische Näherung ersetzen, die nach (26) die Form $\mu_p z^{3/p}$ hat, und erhält

$$(32) \quad W(\gamma_p) = \frac{2\gamma_p}{\pi} \int_0^\infty z \, dz \sin(\gamma_p z) e^{-\alpha \mu_p z^{3/p}}.$$

Setzt man

$$(33) \quad \gamma_p z = v^{p/3}; \quad \frac{\gamma_p}{(\alpha \mu_p)^{p/3}} = \eta_p,$$

so wird

$$(34) \quad W(\eta) = \frac{2p}{3\pi\eta} \int_0^\infty v^{\frac{2p}{3}-1} \sin(v^{p/3}) e^{-v} \frac{v}{\eta^{1/p}} dv.$$

In diesem Grenzfalle, den Holtsmark durch Nullsetzen des Molekulardurchmessers allein behandelt hat, hängt die Wahrscheinlichkeitsfunktion auch nur von einer reduzierten Feldstärke A/A_1 , aber einer anderen als im Markoffschen Grenzfalle, ab, und zwar ist nach (33) und (17)

$$(35) \quad \eta = \frac{A}{k_p n^{p/3} (4\pi\mu)^{p/3}}.$$

s fällt also in der Tat heraus, und für unsere drei betrachteten Fälle können wir schreiben

$$(35a) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \text{Ionen:} & A_1 = 2,603 \varepsilon n^{2/3}, \\ \text{Dipole:} & A_1 = 4,54056 m n, \\ \text{Quadrupole:} & A_1 = 8,2454 \Delta n^{4/3}. \end{array} \right.$$

Das sind die von Holtsmark angegebenen Formen. Seine Zahlenkoeffizienten 2,61; 4,54; $(11,49)^{1/3}$ sind im ersten und zweiten Falle hinreichend genau, im zweiten (Dipole) ist 4,54 sogar auffallend exakt, da er diese Zahl infolge seiner komplizierteren Methode nur durch umständliche mechanische Quadraturen gewinnt. Im Falle der Quadrupole ist sein Zahlenwert unrichtig, da er, wie schon oben bemerkt, von fehlerhaften Werten für das elektrische Feld ausgegangen ist.

Dieser Grenzfall unendlich kleiner α braucht nicht weiter behandelt zu werden, da Holtsmark das bereits getan hat. Aus Formel (34), die sich für $p = 3$ in geschlossener Form integrieren läßt, folgt z. B. die für Dipole gültige Gleichung

$$(36) \quad W(\eta) = \frac{4}{\pi} \frac{\eta^2}{(1 + \eta^2)^2}$$

genau wie bei ihm. Wir sehen also, was Holtsmark schon betont hat, daß die Abhängigkeit von der Dichte ganz verschieden ist, je nachdem wir es mit Ionen, Dipolen oder Quadrupolen zu tun haben.

Im allgemeinen Falle endlicher α gilt die Wahrscheinlichkeitsfunktion (18), die von der Normalfeldstärke ε/s^2 , m/s^3 bzw. Δ/s^4 und außerdem von $\alpha = 4\pi n s^3$ abhängt. Während im Markotfschen Grenzfall nur die Kombinationen

$$\left(\frac{\varepsilon}{s^2}\right)^2 \cdot 4\pi n s^3; \quad \left(\frac{m}{s^3}\right)^2 \cdot 4\pi n s^3 \quad \text{bzw.} \quad \left(\frac{\Delta}{s^4}\right)^2 \cdot 4\pi n s^3$$

vorkommen, figurieren im Holtsmarkschen Grenzfall nur die Kombinationen

$$\frac{\varepsilon}{s^2} \cdot (4\pi n s^3)^{1/2}; \quad \frac{m}{s^3} \cdot 4\pi n s^3 \quad \text{bzw.} \quad \frac{\Delta}{s^4} \cdot (4\pi n s^3)^{1/3}.$$

§ 4. Zweite Näherung der Wahrscheinlichkeitsfunktion.

Um den Grad der Annäherung der im vorigen Paragraphen berechneten und für die Grenzfälle $\alpha = \infty$ und $\alpha = 0$ gültigen Funktionen beurteilen zu können, soll jetzt eine weitere Näherung berechnet werden, jedoch wollen wir uns hauptsächlich auf den Fall von Dipolen beschränken.

Ist α groß genug, so können wir uns bzgl. der Funktion \mathcal{G} (siehe die Gleichungen (20)) auf die ersten Glieder der Reihenentwicklung beschränken und erhalten aus (18)

$$(37) \quad W(\gamma) = \frac{2}{\pi} \gamma \int_0^{\infty} \sin \gamma z \cdot e^{-\alpha [c_1 z^2 - c_2 z^4 + c_3 z^6 - \dots]} z \, dz,$$

wo die $c_1, c_2, c_3 \dots$ ganz bestimmte, aus (20) ersichtliche numerische Werte haben, die davon abhängen, ob wir es mit Ionen, Dipolen oder Quadrupolen zu tun haben.

Setzen wir, wie in (28)

$$(38) \quad \sqrt{\alpha c_1} z = t; \quad \frac{\gamma}{2 \sqrt{\alpha c_1}} = \beta,$$

so ergibt sich

$$(39) \quad \left\{ \begin{aligned} W(\beta) &= \frac{8}{\pi} \beta \int_0^{\infty} \sin 2 \beta t \cdot e^{-t^2} t \left[1 + \frac{c_2 t^4}{\alpha c_1^2} \right. \\ &\quad \left. - \frac{c_3 t^6}{\alpha^2 c_1^3} + \frac{c_4 t^8}{2 \alpha^2 c_1^4} \right] dt \\ &= -\frac{4}{\pi} \beta \frac{d}{d\beta} \int_0^{\infty} \cos 2 \beta t \cdot e^{-t^2} \left[1 + \frac{c_2 t^4}{\alpha c_1^2} \right. \\ &\quad \left. - \frac{c_3 t^6}{\alpha^2 c_1^3} + \frac{c_4 t^8}{2 \alpha^2 c_1^4} \right] dt. \end{aligned} \right.$$

Setzen wir

$$J = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \cos 2 \beta t \cdot e^{-t^2} dt,$$

so folgt, wenn J^{IV} die vierte Ableitung von J nach β bedeutet,

$$W(\beta) = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta \frac{d}{d\beta} \left[J + \frac{c_2}{2 \alpha c_1^2} J^{\text{IV}} - \frac{c_3}{2 \alpha^2 c_1^3} J^{\text{IV}} + \frac{c_4}{2 \alpha^2 c_1^4} J^{\text{VIII}} \right].$$

Da andererseits $J = e^{-\beta^2}$ ist, so erhalten wir

$$(40) \quad \left\{ \begin{aligned} W(\beta) &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \beta^3 e^{-\beta^2} \left\{ 1 + \frac{c_2}{4 \alpha c_1^2} (15 - 20 \beta^2 + 4 \beta^4) \right. \\ &\quad + \frac{c_3}{8 c_1^3 \alpha^2} (105 - 210 \beta^2 + 84 \beta^4 - 8 \beta^6) \\ &\quad + \frac{c_4}{32 c_1^4 \alpha^2} (945 - 2520 \beta^2 + 1512 \beta^4 \\ &\quad \left. - 288 \beta^6 + 16 \beta^8) \right\}. \end{aligned} \right.$$

Substituieren wir aus den Gleichungen (20) die Zahlenwerte für c_1 ; c_2 ; c_3 , so ergibt sich für Ionen:

$$(41a) \quad \left\{ \begin{aligned} W(\beta) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \beta^2 e^{-\beta^2} & \left\{ 1 + \frac{1}{\alpha} (0,225 - 0,3 \beta^2 + 0,06 \beta^4) \right. \\ & + \frac{1}{\alpha^2} (0,1688 - 0,4085 \beta^2 + 0,2200 \beta^4 \\ & \left. - 0,03717 \beta^6 + 0,001800 \beta^8) \right\}; \end{aligned} \right.$$

für Dipole:

$$(41b) \quad \left\{ \begin{aligned} W(\beta) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \beta^2 e^{-\beta^2} & \left\{ 1 + \frac{1}{\alpha} (1,350 - 1,800 \beta^2 \right. \\ & + 0,3600 \beta^4) + \frac{1}{\alpha^2} (5,507 - 13,56 \beta^2 \\ & \left. + 7,468 \beta^4 - 1,294 \beta^6 + 0,0648 \beta^8) \right\}; \end{aligned} \right.$$

für Quadrupole:

$$(41c) \quad \left\{ \begin{aligned} W(\beta) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \beta^2 e^{-\beta^2} & \left\{ 1 + \frac{1}{\alpha} (2,905 - 3,874 \beta^2 \right. \\ & \left. + 0,7748 \beta^4) + \dots \right\}. \end{aligned} \right.$$

Hier ist gemäß (17) und (38) $\beta^2 = \frac{A^2}{A_0^2}$ mit den durch (31) gegebenen Werten von A_0^2 , und, wie immer, ist $\alpha = 4\pi n s^2$.

Ist im Gegenteil α sehr klein, so folgt für Dipole als nächste Näherung der Formel (36)

$$(42) \quad W(\eta) = \frac{4}{\pi} \frac{\eta^2 e^{\eta^2/2}}{(1 + \eta^2)^2}.$$

Hier sind erst Glieder der Größenordnung α^4 vernachlässigt.

Wir erkennen also den großen Grad der Näherung der Holtsmarkschen Formel für Gase nicht zu hoher Drucke, da für diese (siehe den Schluß von § 5) α äußerst klein ist. Selbstverständlich bleibt auch für den Grenzwert $\alpha = 0$ eine Abhängigkeit von der Dichte bestehen, da ja η die reduzierte Feldstärke bedeutet, die nach (35) und (35a) der Dichte umgekehrt proportional ist.

§ 5. Die Wahrscheinlichkeitsfunktion für beliebige Werte von α .

Hat α einen beliebigen Wert, so bleibt nichts anderes übrig, als die Formel (18) durch numerische Quadratur zu berechnen.

Wir beschränken uns auf Dipole. $\mathfrak{G}(z)$ ergibt sich für $0 < z < 4$ aus der Tabelle in § 2 durch geeignete Interpolation; für $z > 4$ gilt $\mathfrak{G}(z) = 0,3613 z - \frac{1}{3}$. Wir können das Integral in zwei Teile zerlegen. Die Quadratur von 0 bis 4 muß mechanisch, etwa nach der Simpsonschen Regel, ausgeführt werden, die von 4 bis ∞ läßt sich, da dort $\mathfrak{G}(z)$ eine lineare Funktion von z ist, in geschlossener Form darstellen, und wir erhalten

$$(44) \quad \left\{ \begin{aligned} W(\gamma) &= \frac{2}{\pi} \gamma \int_0^4 z \cdot \sin \gamma z e^{-\alpha \mathfrak{G}(z)} dz + \frac{2}{\pi} \gamma \frac{e^{-1,112 \alpha}}{\delta^2 + \gamma^2} \\ &\quad \left[(\gamma \cos 4\gamma + \delta \sin 4\gamma) \left(4 + \frac{2\delta}{\delta^2 + \gamma^2} \right) - \sin 4\gamma \right]. \end{aligned} \right.$$

Hier ist δ eine Abkürzung für $\delta = 0,3612 \alpha$.

Auf diese Weise haben wir folgende Tabellen für $W(\gamma)$ ermittelt.

γ	$\alpha = \frac{1}{3}$
0,00	0,000
0,05	1,318
0,08	2,508
0,1	2,855
0,15	2,519
0,2	2,306
0,3	1,411
0,4	0,900
0,5	0,611
0,7	0,327
1,0	0,150
1,3	0,071

γ	$\alpha = 1$	$\alpha = 3$
0,0	0,0000	0,0000
0,05	0,0908	—
0,1	0,3252	—
0,2	0,8830	0,0970
0,3	1,186	—
0,4	1,214	0,3178
0,5	1,102	—
0,7	0,801	0,6122
1,0	0,4596	0,6717
1,3	0,2513	0,5782
1,6	0,1227	0,4369
2,0	0,0387	0,2431
2,5	—	0,1783

Die Fig. 1 stellt W als Funktion von γ für verschiedene Werte von α dar. Wie sich von selbst versteht, werden kleine Felder um so wahrscheinlicher, je kleiner die Lagerungsdichte ist.

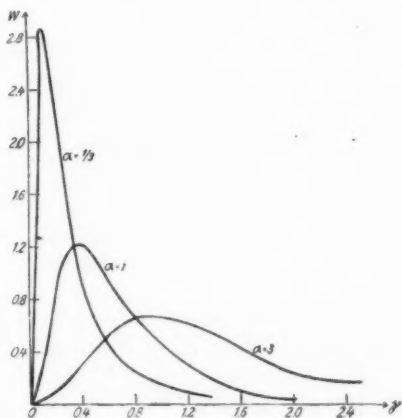


Fig. 1.

Über die Anwendbarkeit der entwickelten Formeln müssen noch einige Bemerkungen gemacht werden. Wir haben angenommen, daß das Teilchen als punktförmige Ladung (Ion), Dipol oder Quadrupol aufgefaßt werden kann, und daß man

im Bereiche eines Teilchens von einem örtlich gleichförmigen Molekularfelde sprechen darf. Beides ist nur erlaubt, wenn die Teilchen klein gegen ihren gegenseitigen Abstand sind, d. h. wenn $\alpha = 4\pi n s^3$ eine kleine Zahl ist (Holtmarkscher Grenzfall). Jedoch auch wenn diese Voraussetzung zutrifft, wird es stets Partikeln geben, die sich sehr nahe kommen, ja manchmal bis zur Berührung, und der Beitrag eines solchen Nachbar- teilchens zum Molekularfelde ist sogar besonders groß. Es ist also nur ein Notbehelf, wenn wir — in Ermangelung eines Besseren — die Molekeln in der obenerwähnten Weise idealisieren, und wir können deshalb auch nur erwarten, daß unsere Theorie genähert den Wechselwirkungen der Teilchen Rechnung trägt.

Numerische Werte von $\alpha = 4\pi n s^3$ lassen sich leicht berechnen, da $n = N_0 \frac{d}{M}$ (N_0 Avogadrosche Zahl, d Dichte, M Molekulargewicht) und die molekularen Durchmesser s aus der kinetischen Gastheorie bekannt sind.¹⁾ Auf diese Weise ergibt sich die folgende Zusammenstellung:

Flüssigkeiten		Gase bei Atmosphärendruck	
Äthyläther	6,28	Ammoniak	$1,40 \cdot 10^{-3}$
Ammoniak	1,25	Kohlensäure	$8,31 \cdot 10^{-3}$
Xenon	6,74	Sauerstoff	$5,99 \cdot 10^{-3}$
		Wasserstoff	$3,16 \cdot 10^{-3}$
		Xenon	$11,16 \cdot 10^{-3}$

Für Flüssigkeiten wird man also meistens durch den Markoffschen Grenzfall sehr großer α , für Gase durch den Holtmarkschen sehr kleiner α die Erscheinungen beschreiben können, doch werden natürlich auch die Zwischenwerte von Bedeutung sein.

§ 6. Zusammenstellung.

I. Die Wahrscheinlichkeit eines Molekularfeldes A ist

$$(18) \quad W(\gamma) = \frac{2}{\pi} \gamma \int_0^{\infty} z \sin(\gamma z) \cdot e^{-\alpha \mathfrak{G}(z)} dz$$

mit $\alpha = 4\pi n s^3$ und $\gamma = \frac{A s^3}{s}$ (Ionen); $\gamma = \frac{A s^3}{m}$ (Dipole); $\gamma = \frac{A s^4}{A}$ (Quadrupole) (17). $\mathfrak{G}(z)$ ist durch (20) bzw. (26) definiert.

¹⁾ Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen. 4. Aufl. S. 140. Berlin 1912.

II. Ist α äußerst groß (Markoffscher Grenzfall), so wird

$$(29) \quad W\left(\frac{A}{A_0}\right) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{A}{A_0}\right)^2 e^{-\left(\frac{A}{A_0}\right)^2}$$

mit

$$(31) \quad \begin{cases} A_0^2 = \frac{8\pi}{3} \frac{n \epsilon^2}{s} \text{ (Ionen); } & A_0^2 = \frac{16\pi}{9} \frac{n m^2}{s^3} \text{ (Dipole);} \\ & A_0^2 = \frac{8\pi}{5} \frac{n d^2}{s^5} \text{ (Quadrupole).} \end{cases}$$

III. Ist α äußerst klein (Holtzmarkscher Grenzfall), so wird

für Ionen:

$$W\left(\frac{A}{A_1}\right) = \frac{4}{3\pi} \frac{A_1}{A} \int_0^\infty v^{1/2} \sin(v^{1/2}) e^{-v \left(\frac{A_1}{A}\right)^{1/2}} dv \quad (34);$$

$$A_1 = 2,603 \epsilon n^{1/2} \quad (35a);$$

für Dipole:

$$W\left(\frac{A}{A_1}\right) = \frac{4}{\pi} \frac{\left(\frac{A}{A_1}\right)^2}{\left[1 + \left(\frac{A}{A_1}\right)^2\right]} \quad (36); \quad A_1 = 4,5406 m n \quad (35a);$$

für Quadrupole:

$$W\left(\frac{A}{A_1}\right) = \frac{8}{3\pi} \frac{A_1}{A} \int_0^\infty v^{3/2} \sin(v^{1/2}) e^{-v \left(\frac{A_1}{A}\right)^{1/2}} dv \quad (34);$$

$$A_1 = 8,245 d n^{1/2} \quad (35a).$$

IV. Ist α groß, so gilt genauer

für Ionen:

$$(41a) \quad \left\{ W\left(\frac{A}{A_0}\right) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{A}{A_0}\right)^2 e^{-\left(\frac{A}{A_0}\right)^2} \left\{ 1 + \frac{1}{\alpha} \left[0,225 - 0,3 \left(\frac{A}{A_0}\right)^2 \right. \right. \right. \\ \left. \left. + 0,06 \left(\frac{A}{A_0}\right)^4 \right] + \frac{1}{\alpha^2} \left[0,1688 - 0,4085 \left(\frac{A}{A_0}\right)^2 + 0,2200 \left(\frac{A}{A_0}\right)^4 \right. \right. \right. \\ \left. \left. - 0,03717 \left(\frac{A}{A_0}\right)^6 + 0,001800 \left(\frac{A}{A_0}\right)^8 \right] \right\};$$

für Dipole:

$$(41b) \quad \left\{ W\left(\frac{A}{A_0}\right) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{A}{A_0}\right)^2 e^{-\left(\frac{A}{A_0}\right)^2} \left\{ 1 + \frac{1}{\alpha} \left[1,350 - 1,800 \left(\frac{A}{A_0}\right)^2 \right. \right. \right. \\ \left. \left. + 0,3600 \left(\frac{A}{A_0}\right)^4 \right] + \frac{1}{\alpha^2} \left[5,507 - 13,56 \left(\frac{A}{A_0}\right)^2 + 7,468 \left(\frac{A}{A_0}\right)^4 \right. \right. \right. \\ \left. \left. - 1,294 \left(\frac{A}{A_0}\right)^6 + 0,0648 \left(\frac{A}{A_0}\right)^8 \right] \right\};$$

für Quadrupole:

$$(41c) \quad W\left(\frac{A}{A_0}\right) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{A}{A_0}\right)^2 e^{-\left(\frac{A}{A_0}\right)^2} \left\{ 1 + \frac{1}{\alpha} \left[2,905 - 3,874 \left(\frac{A}{A_0}\right)^2 + 0,7748 \left(\frac{A}{A_0}\right)^4 + \dots \right] \right\}.$$

V. Ist α klein, so gilt für Dipole genauer

$$(43) \quad W\left(\frac{A}{A_1}\right) = \frac{4}{\pi} \frac{\left(\frac{A}{A_1}\right)^2}{\left[1 + \left(\frac{A}{A_1}\right)^2\right]^2} e^{a/3}.$$

La Plata, Instituto de Física, 10. September 1921.

(Eingegangen 8. November 1921.)

**3. Neue Methode zur Messung der
Magnetisierungskoeffizienten der Flüssigkeiten;
von G. Athanasiadis.**

Die meisten der Methoden, die zur Messung der Magnetisierungskoeffizienten verschiedener Flüssigkeiten von Forschern angewandt wurden, beziehen sich auf die Bestimmung des magnetischen Moments, das der zu untersuchende Körper unter dem Einfluß des magnetischen Feldes annimmt. Nur einige Physiker haben Induktionsmethoden angewandt, wie Townsend¹⁾, Borgmann (1878) und Zillof (1880).

Für die Flüssigkeiten wird den drei folgenden Methoden der Vorzug gegeben:

1. Die Methode von Faraday (mit deren Hilfe Faraday, Becquerel, Weiß, Schumeister, Curie, Fleming und Dewar gearbeitet haben).

2. Die Methode des Zylinders, auf die Gouy²⁾ hingewiesen hat (Henrichsen, Stearns, Wills, Scarpa) und

3. Die Methode von Quincke³⁾ (Quincke, Wähler, Königsberger, Jäger und Meyer, Piaggese, Sève).

Die Apparate, die die verschiedenen Beobachter verwendet haben, sind mannigfaltig, und die obenerwähnten Methoden beanspruchen Präzisionsapparate und besondere Zusammenstellungen zur Vermeidung der Beobachtungsfehler, infolgedessen ihre Anwendung weder leicht noch handlich ist.

Eine lange Reihe Messungen hat uns dazu geführt, eine neue Methode zur Bestimmung des Suszeptibilitätskoeffizienten (μ) der Flüssigkeiten, welche in bezug auf Einfachheit der Apparate und Leichtigkeit der Messungen den anderen Methoden entschieden überlegen ist auszuarbeiten, die in jedem nicht gleichmäßigem Felde leicht angewandt werden kann.

1) Townsend, Proc. Roy. Soc. London **60**. S. 186. 1898.

2) G. Gouy, Compt. rend. **109**. S. 935. 1889.

3) G. Quincke, Wied. Ann. **24**. S. 375. 1885.

Prinzip der Methode. Wenn ein Körper kleiner Dimension (z. B. kleiner Tropfen einer Flüssigkeit) in ein ungleichmäßiges magnetisches Feld gebracht wird, so unterliegt er der Wirkung einer Kraft f , welche den Körper nach einer bestimmten Richtung xx zu bewegen sucht.

Sei v das Volumen des Körpers, u sein Suszeptibilitätskoeffizient. Die Kraft ist dann:

$$(1) \quad f = u v H \frac{dH}{dx},$$

f ist die Kraft in Dynen, und das Volumen des Körpers v in Kubikzentimeter in C.G.S.-Einheiten. Das Volumen des Körpers muß genügend klein sein, so daß im Raume, den der Körper beansprucht, das Feld H und die Ableitung dH/dx genügend konstant sein können.

Dieses ist das Prinzip der Methode, die Faraday, Curie und Weiß angewandt haben, indem sie die Flüssigkeit in einem kleinen Glasgefäß an eine Wage angehängt gebracht hatten.

Die Methode von Faraday haben wir in einer ganz anderen Weise angewandt.

Angenommen, daß ein Tropfen (Fig. 1) einer Flüssigkeit in ein ungleichmäßiges magnetisches Feld (z. B. elektromagnetisches Feld mit keilförmigen Polen) gebracht wird und aus der Mündung eines Rohres durch das magnetische Feld fallen gelassen. Sollte die Flüssigkeit *diamagnetisch* sein und der Tropfen am Anfang oberhalb des Raumes, wo das magnetische Feld gleichmäßig ist, sich befinden, z. B. am a , so unterliegt sie der Wirkung einer Kraft, die von unten nach oben wirkt. Falls aber der Tropfen aus dem Punkte c , welcher sich unterhalb des Raumes in dem das Feld gleichmäßig ist, befindet, so unterliegt der Tropfen einer Kraft, die von oben nach unten wirkt.

Im zweiten Falle wird die Geschwindigkeit des Tropfens erhöht, wie Olivier und Sève¹⁾ beobachteten. Das Gegenteil findet bei paramagnetischen Flüssigkeiten statt. Aber außer der Änderung der Geschwindigkeit des Falles des Tropfens, ändert die aus dem Felde herstammende Kraft f auch das

1) P. Sève, Journ. de Phys. S. 774. 1907.

Volumen des Tropfens und infolgedessen auch die Zahl der Tropfen, die aus einem Tropftrichter herausfließen.

Wenn die Mündung des Rohres sich in a befindet und die Flüssigkeit diamagnetisch ist, so werden die Tropfen größer und infolgedessen deren Zahl kleiner (Fig. 1).

Wenn die Mündung sich in c befindet, werden die Tropfen kleiner und ihre Zahl größer. Das Gegenteil geschieht bei paramagnetischen Flüssigkeiten. Die Änderung der Tropfenzahl ist vom Platze des Feldes, in dem sich am Anfang der Tropfen gebildet hat, abhängig.

Durch Zählung der Zahl der Tropfen, die aus einem Tropftrichter, der ein bestimmtes Flüssigkeitsvolumen außerhalb des Feldes enthält, herausfließen und der Zahl der Tropfen, die dieses Flüssigkeitsvolumen ergibt, wenn der Tropftrichter ins Feld gebracht wird, können wir den Suszeptibilitätskoeffizienten entweder durch absolute oder relative Messung finden. Darin besteht unsere Methode.

Die absolute Messung. a ist der Tropfen der diamagnetischen Flüssigkeit im Momente des Losbrechens aus der Mündung des Rohres (Fig. 1), derselbe befindet sich oberhalb des Raumes, wo das Feld gleichmäßig ist.

Auf den Tropfen wirken drei Kräfte:

1. sein Gewicht, 2. Kapillaranziehung und
3. die aus dem Felde stammende Abstoßung f .

Es sei: $b_0 = 2\pi r a$ das Gewicht des Tropfens in Gramm außerhalb des Feldes (a = Kapillaritätskonstante, r = Radius des Kreises des Tropfenhalses).

b das Gewicht des im Felde sich gebildeten Tropfens und

$$f = uvH \frac{dH}{dx} \text{ dynen.}$$

Da im Momente des Losbrechens des Tropfens sein Gewicht gleich ist der Summe der zwei anderen Kräfte, so werden wir haben

$$(2) \quad b_0 + f = b \text{ dynen.}$$

Jetzt sei: P das Gewicht der Flüssigkeit, die das bestimmte Volumen des Tropftrichters ausfüllt.

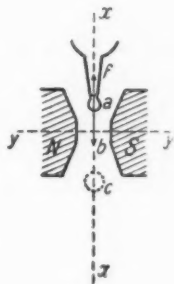


Fig. 1.

Gewicht des Tropfens außerhalb des Feldes: $b_0 = \frac{P}{N_0}$
 (N_0 = die Zahl der Tropfen außerhalb des Feldes).

Gewicht des Tropfens im Felde: $b = \frac{P}{N}$ (N = die Zahl der Tropfen im Felde).

Das Volumen des Tropfens im Felde wird sein:

$$v = \frac{P}{Nd} \quad (d = \text{Dichte der Flüssigkeit}).$$

Aus der Gleichung (2) haben wir:

$$f = uvH \frac{dH}{dx} = (b - b_0)g = \left(\frac{P}{N} - \frac{P}{N_0}\right)g,$$

daraus

$$(3) \quad u = \frac{d \cdot (N_0 - N)}{N_0} g : \left(H \frac{dH}{dx}\right),$$

H ist die Mittelstärke des Feldes im Raume des Tropfens (in Gausseinheiten) und dH/dx die abgeleitete des Feldes in bezug auf die elementare Verschiebung nach der Achse xx . Infolgedessen können wir den Suszeptibilitätskoeffizienten der Flüssigkeit finden, wenn wird d , N_0 , N und das Produkt $H \frac{dH}{dx}$ wissen. Das Produkt $H \frac{dH}{dx}$ finden wir durch Bildung der Kurve der Werte des H nach der Länge der Achse xx und durch Messung von dH/dx .¹⁾

Relative Messung. Statt der absoluten Messung, die die schwer zu erreichende Bestimmung von $H \frac{dH}{dx}$ erfordert, ist ihrer Seichtigkeit und Zuverlässigkeit wegen, die relative Messung vorzuziehen.

Wir füllen den Tropftrichter mit einer Flüssigkeit, deren Koeffizient u bekannt ist (z. B. Wasser), und zählen die Tropfenzahlen N_0 und N außerhalb und im Felde, indem wir die Mündung des Rohres in jenen Punkt bringen, wo wir das Maximum der Differenz $N_0 - N$ finden, was wir einmal für alle durch Probieren bestimmen.

Nachher füllen wir den Tropftrichter mit dem gleichen Volumen der Flüssigkeit, von der wir den Koeffizienten u

1) P. Curie, Journ. de Phys. S. 197, 263. 1995.

suchen und bringen das Rohr ungefähr an denselben Platz (daß die Mittelpunkte der Tropfen der zwei Flüssigkeiten sich auf demselben Punkt des Feldes befinden), wobei das Produkt $H \frac{dH}{dx} = Q$ in beiden Fällen konstant ist.

Wir bestimmen die Zahlen v_0 und v der Tropfen der Flüssigkeit außerhalb und innerhalb des Feldes.

Nach dem oben Gesagten werden wir haben:
für Wasser:

$$b g - b_0 g = f \quad \text{oder} \quad \left(\frac{P}{N} - \frac{P}{N_0} \right) g = u v Q;$$

für die Flüssigkeit:

$$b' g - b_0' g = f' \quad \text{oder} \quad \left(\frac{P'}{v} - \frac{P'}{v_0} \right) g = u' v' Q.$$

Wir nehmen: $v = \frac{P}{Nd}$ und $v' = \frac{P'}{v'd'}$, und dividierend erhalten wir:

$$\frac{u'}{u} = \frac{d}{d'} \frac{(N_0 - N) v_0}{(v_0 - v) N_0},$$

daraus

$$(4) \quad u' = u \frac{d'}{d} \frac{(v_0 - v) N_0}{(N_0 - N) v_0}.$$

Aus dem Obenerwähnten ist ersichtlich, daß die Bestimmung des Koeffizienten u' durch die Zählung der Flüssigkeitstropfen N_0 , N , v_0 , v der zwei Flüssigkeiten und ihrer Dichte d und d' ausführbar ist.

Apparat. Unser Apparat ist sehr einfach. Er besteht aus einem Tropftrichter (Fig. 2) mit Kugel (nach Ducleau), der senkrecht und in der senkrechten Ebene sich befindet, die durch die Achse yy des Elektromagneten NS geht, so daß die Mündung o des Rohres sich in jenem Raume des Feldes befindet, wo wir die minimale Zahl Tropfen erhalten (für die diamagnetischen Flüssigkeiten).

Das Volumen der herausfließenden Flüssigkeit, welches sich zwischen den zwei Teilungen μ und μ_1 befindet, ist 5 cm und der Durchmesser des Loches des Rohres $\varrho = 0,76$ mm, sein äußerer Durchmesser 3,17 mm. Das Feld wird durch einen starken Elektromagneten II (nach du Bois, von Hartmann & Braun bezogen), dessen Polstücke N und S wir in Form stumpfer Kegel bringen, in einer Entfernung von

8—9 mm voneinander ergänzt. Das Feld muß so stark wie möglich sein, damit man die größtmögliche Differenz $N_0 - N$ erreicht. In unseren Versuchen, die Intensität des Feldes an der Achse gemessen, war $H = 25000$ bis 30000 Gauss.

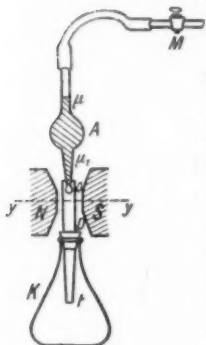


Fig. 2.

Da für die flüchtigen Substanzen (Alkohol, Benzol usw.) die Tropfenzahlen ν und ν_0 nicht konstant bleiben, da sie durch die schnelle Verdampfung der Flüssigkeit beeinflusst werden, ist es erforderlich, unter dem Tropftrichter eine Flasche K anzubringen, die mit einem Rohr D (Durchmesser 7 bis 8 mm) durch ihren Stopfen durchgehend und nach oben bis auf die Mündung o des Tropftrichters (oder auch noch höher reichend) versehen ist. In dieser Weise wird jeder Tropfen immer von einer

durch Dämpfe der zu messenden Flüssigkeit umhüllt. Durch diese unerläßliche Anordnung haben wir eine absolute Konstanz der Tropfenzahl erreicht. Diese Anordnung des Rohres muß man immer, auch für die Vergleichsflüssigkeit (Wasser) anwenden, damit die Tropfen der verschiedenen Flüssigkeiten sich unter denselben Bedingungen im Felde befinden.

Die Geschwindigkeit des Herausfließens der Tropfen N und N_0 , infolgedessen auch die Tropfenzahl, wird durch den Hahn M geregelt und zwar wird sie für jede Flüssigkeit je nach ihrer Viskosität geregelt, damit die Zählung der Tropfenzahl geregelt wird. Hat man einmal den Hahn M für eine Flüssigkeit reguliert, so messen wir die Zahlen ν_0 und ν ohne seine Regulierung zu ändern.

Für das Wasser reguliert man den Hahn so, daß wir außerhalb des Feldes 100 Tropfen für das Volumen zwischen μ und μ_1 haben.

Experimentelle Ergebnisse. Indem wir die Entfernung der Polstücke des Elektromagneten unverändert hielten, änderten wir jedesmal die Stärke des im Elektromagneten existierenden Stromes und die Entfernung der Mündung des Tropftrichters von der Achse der Polstücke yy und bestimmten wir in der

Weise die entsprechende Tropfenzahl, so haben wir für die verschiedenen Flüssigkeiten charakteristische Tabellen des Verlaufes des Phänomens.

Die nachstehende Tab. I stellt die Änderung der Tropfenzahl von Benzin (spez. Gew. = 0,71) für verschiedene Stellungen der Mündung über (+) und unter (–) der Achse yy und für Stromstärken $I = 0, 2,5, 5, 7,5$ und 10 Ampere.

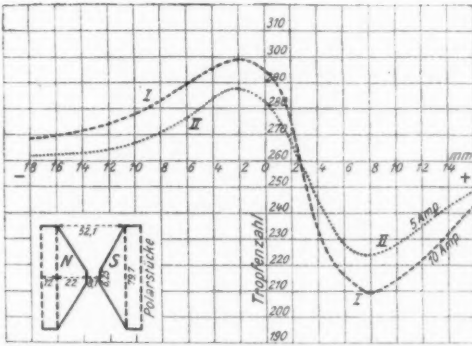


Fig. 3.

Diese Ergebnisse werden graphisch in Fig. 3 wiedergegeben. Kurve I gibt die Tropfenzahl von Benzin in Funktion der Entfernung von der Achse yy und für Stromstärke $I = 10$ Ampere, Kurve II für Stromstärke 5 Ampere.

Tabelle I.
Benzin.

Ampere	Entfernungen der Mündung oberhalb der Achse yy in mm					Entfernungen der Mündung unterhalb der Achse yy in mm					Tropfenzahl
	+20	+15	+7,35	+3 25	+2,45	0	- 3,25	-6,75	- 15	-20	
0	260	260	260	260	260	260	260	260	260	260	}
2,5	257	253	234	254	260	278	272	267	261	260,1	
5	255	248	225	250	260	282	287,8	273	262	261	
7,5	249	242	213	248	260	288	294	284	266	263	
10	243	238	210	244	260	295	297	287	268	265	

Aus dem Obenerwähnten bemerkt man, daß es einen Punkt des Feldes gibt (2,45 mm oberhalb der Achse) bei dem die Tropfenzahl gleich ist der Zahl der Tropfen, die außerhalb des Feldes erzeugt werden ($\nu_0 = 260$).

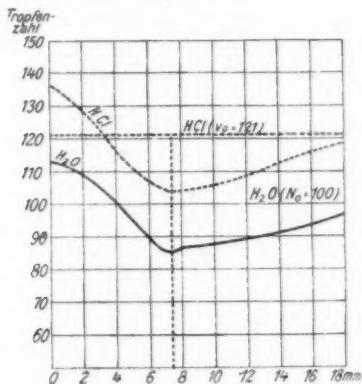


Fig. 4.

Oberhalb dieses Punktes nimmt das ν bis zu einer Entfernung von + 7,35 mm ab, dann nimmt es wieder zu und wird gleich der Konstanten ($\nu_0 = 260$) außerhalb des Feldes (in einer Entfernung $\Delta = \text{ca. } 38 \text{ mm}$). Dagegen nimmt ν von der Entfernung + 2,35 mm zu und erreicht sein Maximum in einer Entfernung von - 3,20 mm, unterhalb der Achse yy nimmt er dann allmählich ab und wird gleich 260 außerhalb des Feldes.

Ähnliche Kurven erhalten wir für verschiedene Flüssigkeiten. So gibt Fig. 5 Kurven für drei verschiedene Flüssigkeiten: Benzol ($d = 0,863$), Aceton ($d = 0,793$) und käufliches Benzin ($d = 0,71$), für welche die Tropfenzahlen außerhalb des Feldes sind:

Benzol	$\nu_0 = 232$
Aceton	$\nu_0 = 249$
Benzin	$\nu_0 = 260$

Bei der relativen Messung ziehen wir für größere Genauigkeit der Messung diejenige Entfernung vor, bei der wir die niedrigste Zahl ν (z. B. + 7,35 mm) finden.

Die Kurven (Fig. 4) stellen die Tropfenzahl von Wasser und Salzsäure ($d = 1,18$) im gleichen Felde dar.

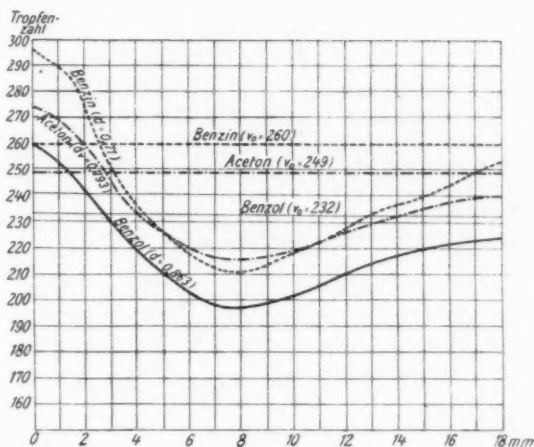


Fig. 5.

Bestimmung des u des Wassers durch absolute Messung. Durch Erregung des Elektromagneten durch einen Strom einer konstanten Stärke von 10 Ampere haben wir die Stärke des Feldes H bei verschiedenen Entfernungen von der Achse, die je eine Differenz von einem Millimeter voneinander aufweisen.

Zu diesem Zwecke haben wir die Methode der Wismutspirale angewandt, indem wir die Ebene der Spirale parallel der Achse yy , d. h. parallel der dynamischen Linien des Feldes anordneten, nachdem wir vorher durch Messungen die eigene Kurve der Spirale ausarbeiteten.

Aus dieser Kurve können wir das Produkt $H \frac{dH}{dx}$ finden.

In der Tat: Da die Mündung des Tropftrichters sich in einer Entfernung von $+7,35$ mm und der Mittelpunkt des Wassertropfens in einer solchen von $+6,5$ mm befindet, so finden wir die dieser entsprechende Intensität des Feldes $H = 15350$ Gauss aus der genannten Kurve. Die Differenz ΔH , die dem $\Delta x = 0,1$ cm entspricht, um den Wert des H , ist

$$\Delta H = 16000 - 14770 = 1230;$$

daraus folgt

$$H \frac{dH}{dx} = \frac{15350 \times 1230}{0,1} = 18,88 \times 10^7.$$

Für das Wasser haben wir ($t^0 = 82$), $N_0 = 100$, $N = 86$ und $d = 1$.

Infolgedessen erhalten wir nach (3):

$$u = - \frac{14 \times 981}{100} : 18,88 \times 10^7 = - 0,727 \times 10^{-6}.$$

Dieser Wert des u ist auch der von verschiedenen anderen Forschern im Jahre 1912 gefundene:

$$\begin{aligned} \text{Henrichsen}^1) & \dots (u = - 0,72 \times 10^{-6}), \\ \text{Sève}^2) & \dots \dots \dots (u = - 0,72 \times 10^{-6}), \\ \text{Hass u. Drapier}^3) & (u = - 0,73 \times 10^{-6}), \\ \text{A. Piccard} & \dots \dots (u = - 0,72 \times 10^{-6}). \end{aligned}$$

Ergebnisse der relativen Messungen. Wegen der leichteren Durchführbarkeit der relativen Messungen haben wir bei unseren Forschungen dieser Methode den Vorzug gegeben. Die Mündung des Tropftrichters haben wir in einer Entfernung von $+ 7,35$ mm gehalten, bei derselben finden wir das Maximum der Differenz für Wasser $N_0 - N$.

Wir haben

$$N_0 = 100, N = 86$$

und

$$u = - 0,72 \times 10^{-6} \text{ korrigiert (Sève).}$$

Die in nebenstehender Tab. II erwähnten Tropfzahlen ν_0 und ν haben wir gefunden indem wir in den Tropftrichter sukzessiv verschiedene Flüssigkeiten brachten, aus welchem wir mit Hilfe der Formel (4) den Koeffizienten u' (vorletzte Kolonne Z) bestimmten.

Aus dieser Tabelle geht die Genauigkeit und Sicherheit unserer Methode hervor. Die Ergebnisse unserer Messungen

1) S. Henrichsen, Wied. Ann. 45. S. 38. 1892.

2) P. Sève, Journ. de Phys. 3. 1912.

3) Hass u. Drapier, Verh. d. D. Phys. Ges. 1912. S. 761.

Tabelle II.

	A.		Dichte		t°	v_0	v	Z.		Dichte d
	$u' \times 10^6 =$							$u' \times 10^6 =$		
Toluol	-0,696		0,87	Meslin 1906	29°	223,6	199	-0,66		0,855
Xylol	-0,706		0,87	Meslin 1906	29,5°	225	198	-0,70		0,85
Ameisensäure	-0,592		1,22	Meslin 1906	29,5°	230	207	-0,60		1,195
Chloroform	-0,858		1,49	Meslin 1906	{ 29°	426	378	-0,85		1,405
Terpentinöl	-0,78		1,49	Henrichsen 1888						
Terpentinöl	-0,707		0,87	Meslin 1906	29°	229	192	-0,710		0,86
Aceton	-0,516		0,80	Meslin 1906	{ 29°	246	215	-0,52		0,793
Aceton	-0,592		0,796	Meslin 1906	29°	249	215	-0,51		0,793
Methylalkohol	-0,602		0,795	Henrichsen 1888	29°	251	223	-0,495		0,785
Essigsäure	-0,609		1,05	Meslin 1906	29°	258	224	-0,54		0,792
Benzin	-		-	-	29°	274	244	-0,60		1,042
Benzin	-		-	-	{ 29°	260	210	-0,69		0,705
H ₂ SO ₄	-0,85		1,84	Faraday 1853	{ 28°	260	210	-0,70		0,71
H ₂ SO ₄	-0,77		1,833	Quincke 1885	30°	211	193	-0,805		1,83
HCl	-0,77		1,165	Quincke 1885	28°	209	192	-0,76		1,82
HCl	-0,77		1,165	Quincke 1885	{ 28°	128	112	-0,77		1,18
HNO ₃	-0,72		1,40	Faraday 1853	{ 27,5°	121	104,5	-0,78		1,164
HNO ₃	-0,65		1,387	Quincke 1885	29°	172,7	155,7	-0,696		1,38
Benzol	-0,692		0,8 ^a	Meslin 1906	31°	170	153	-0,704		1,37
Benzol	-0,645		0,794	Meslin 1906	{ 30°	238	202	-0,68		0,87
Äthylalkohol	-0,639		0,789	Henrichsen 1888	{ 26°	235	200	-0,67		0,87
Äthylalkohol	-0,639		0,789	Meslin 1906	27°	245	209	-0,614		0,812
Glycerin	-0,812		1,26	Meslin 1906	28°	255	215	-0,636		0,788
Glycerin	-0,812		1,26	Henrichsen 1888	25,5°	258	218	-0,628		0,788
Glycerin	-0,812		1,26	Meslin 1906	28°	255	218	-0,628		0,788
Glycerin	-0,812		1,26	Meslin 1906	25,5°	258	218	-0,628		0,788
Glycerin	-0,812		1,26	Meslin 1906	28°	127	109,8	-0,82		1,18

Kolonne A. enthält die Ergebnisse, die von verschiedenen Forschern gefunden wurden. Die vorletzte Kolonne Z. enthält die mit Hilfe unserer Methode gefundenen entsprechenden Resultate.

stimmen mit denen verschiedener Forscher, die mit Hilfe anderer Methoden arbeiteten, überein.

Die kleine Differenz einiger dieser Resultate ist einerseits auf das spezifische Gewicht, andererseits auf die Temperaturen zurückzuführen, da wir bei einer Temperatur von 26 bis 31° C. arbeiteten, während die meisten der anderen Forscher bei 20° C. arbeiteten.

Athen, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 12. Oktober 1921.)

**4. Bemerkung zu meiner Arbeit:
„Das Verhalten Hertzscher Gitter“;
von Richard Gans.**

Hr. Arkadiew machte mich freundlichst darauf aufmerksam, daß ich bei dem Vergleich des von Schaefer und Laugwitz gemessenen Reflexionsvermögens von Gittern für elektrische Wellen mit meinen theoretischen Formeln¹⁾ unberechtigterweise auch Kruppin mit herangezogen habe, da dieses Material eine von Eins verschiedene Permeabilität hat.

Ich habe die Theorie nur für $\mu = 1$ entwickelt, doch ist es leicht, sie auch für den Fall $\mu \neq 1$ abzuleiten. Dann gilt nämlich nach meinen Gleichungen (56) und (43)

$$(1) \quad \tau_0 = \frac{\mu}{kb} \frac{J_0(kb)}{J'_0(kb)}; \quad kb = q \sqrt{-i} = \sqrt{8\pi^2 \mu \sigma n b^2} \cdot \sqrt{-i}.$$

Daraus folgt

$$(2) \quad \tau_0 = - \frac{2\mu i}{q^3} \Omega(q),$$

wo

$$(3) \quad \Omega(q) = - \frac{q \sqrt{-i}}{2} \frac{J_0(q \sqrt{-i})}{J'_0(q \sqrt{-i})} = \Omega_1 + i \Omega_2$$

ist. Hier sind

$$(4) \quad \Omega_1 = \frac{r}{r_0}; \quad \Omega_2 = 2\pi n \frac{L}{r_0}$$

die bekannten Funktionen, die den Widerstand r und die innere Selbstinduktion L eines Drahtes für Schwingungen zu seinem Gleichstromwiderstande r_0 in Beziehung setzen.

Aus τ_0 berechnet sich dann mittels meiner Formeln (62), (63), (64) und (65) das Reflexionsvermögen, das Absorptionsvermögen sowie die Durchlässigkeit des Gitters.

Die Resultate für Silber, Platin und Manganin bleiben bestehen, da diese Stoffe nicht ferromagnetisch sind; für

1) R. Gans, Ann. d. Phys. **61**. S. 447. 1920.

Kruppin kann ich leider die Rechnung nicht durchführen, da mir seine Permeabilität unbekannt ist.

Zeichnet man für eine bestimmte Schwingungszahl das Reflexionsvermögen als Funktion der Wurzel des Gleichstromwiderstandes, so gibt meine Theorie eine nach unten konkave Kurve, während, wie Hr. Arkadiew in seinem Schreiben an mich bemerkt, seine Beobachtungen¹⁾, sowie die der Herren Schaefer und Laugwitz nach unten konvexe Kurven ergeben.

La Plata, Instituto de Física, 19. Oktober 1921.

1) W. Arkadiew, Ann. d. Phys. 45. S. 143 u. 146. 1914.

(Eingegangen 29. November 1921.)

**5. Bemerkungen zu der Arbeit „Die Permeabilität des Nickels für schnelle elektrische Schwingungen“ von Richard Gans und Ramón G. Loyarte und die Priorität Arkadiews;
von Richard Gans.**

In einer kürzlich von Loyarte und mir¹⁾ veröffentlichten Arbeit hatten wir theoretisch gezeigt, daß bei ferromagnetischen Substanzen in die Maxwellschen Gleichungen neben der Permeabilität eine „magnetische Leitfähigkeit“ eingeführt werden muß, die der Dämpfung der Elementarmagnete Rechnung trägt, und die Beobachtungen ergaben, daß man auf diese Weise die Abhängigkeit der Permeabilität von der Wellenlänge gut darstellen kann.

Nun hat mich Hr. W. Kaufmann in liebenswürdiger Weise darauf aufmerksam gemacht, daß bereits Arkadiew²⁾ diesen Begriff der magnetischen Leitfähigkeit eingeführt und zur Berechnung der Dispersion der Permeabilität benutzt hat. Daraufhin habe ich eine kleine Notiz an die Annalen der Physik gesandt, in der ich die Priorität Arkadiews anerkannt habe. Inzwischen ist nun eine neue Mitteilung Arkadiews³⁾ erschienen, in der er selbst — berechtigterweise — diese Priorität fordert und zu verschiedenen Punkten unserer Arbeit Stellung nimmt. Da es mir wünschenswert erschien, hierauf etwas näher einzugehen, habe ich die an die Annalen gesandten Bemerkungen zurückgezogen, um im Zusammenhang auch die letzte Publikation Arkadiews berühren zu können.

Zunächst und vor allem möchte ich auch meinerseits feststellen, daß Hr. Arkadiew (a. a. O.) tatsächlich bereits im Jahre 1913 den Begriff der magnetischen Leitfähigkeit ein-

1) R. Gans u. R. G. Loyarte, Ann. d. Phys. **64**. S. 209. 1921.

2) W. Arkadiew, Physik. Zeitschr. **14**. S. 928. 1913.

3) W. Arkadiew, Ann. d. Phys. **65**. S. 643. 1921.

geführt und die Abhängigkeit derselben sowie der Permeabilität von der Schwingungszahl theoretisch berechnet hat. (Seine russischen Veröffentlichungen sind mir leider unzugänglich, und außerdem könnte ich sie nicht lesen.) Er erwähnt in seiner Arbeit auch von ihm angestellte Messungen über die Permeabilität des Eisens und Nickels, deren Resultate er schon früher¹⁾ ohne Einzelheiten, später eingehend²⁾ veröffentlicht hat, aus denen er die Konstanten der Dispersionskurve ermittelt hat, eine Aufgabe, deren sich Hr. Loyarte und ich später unterzogen haben. *Hrn. Arkadiew gebührt deshalb uneingeschränkt die Priorität* bezüglich der theoretischen und experimentellen Inangriffnahme dieses Problems.

Ich bedaure, daß ich ihm erst jetzt gerecht werde. Daß ich seine zweite Arbeit aus dem Jahre 1913 (Physik. Zeitschr. 14. S. 928) bei unserer Publikation übersehen habe, erklärt sich daraus, daß ich der Redaktion unserer Arbeit zwei von Loyarte vor Jahren in spanischer Sprache veröffentlichte vorläufige Mitteilungen³⁾ zugrunde gelegt habe, in denen Arkadiews Arbeiten nicht gebührend berücksichtigt worden sind. Als Entschuldigung bitte ich gelten zu lassen, daß ich nicht in der Lage war, während der Kriegsjahre in europäischen Zeitschriften etwas erscheinen zu lassen und deshalb in der letzten Zeit viele seit langem fertige Untersuchungen von mir und meinen Mitarbeitern druckfertig machen mußte. Die deutschen wissenschaftlichen Zeitschriften von 1915 an habe ich sämtlich erst Ende 1919 erhalten und nicht sofort eingehend studieren können. Das ist der Grund, weshalb ich Arkadiews Arbeit aus dem Jahre 1919 (Ann. d. Phys. 58. S. 105) erst las, als ich meine mit Loyarte gemeinsam gemachte Publikation abgeschlossen hatte, wie ich schon früher⁴⁾ erwähnte.

Nun einige Bemerkungen zur Sache selbst. Die Endformeln, welche Arkadiew für die Permeabilität und magnetische Leitfähigkeit in ihrer Abhängigkeit von der Periode an-

1) W. Arkadiew, Physik. Zeitschr. 14. S. 561. 1913.

2) W. Arkadiew, Ann. d. Phys. 58. S. 105. 1919.

3) R. G. Loyarte, Contribución al estudio de las ciencias. Universidad de La Plata 1. S. 451. 1916; 2. S. 103. 1917.

4) R. Gans, Ann. d. Phys. 64. S. 250. 1921.

gibt¹⁾, sind die gleichen, welche von Loyarte und mir abgeleitet worden sind, seine Ausgangsformel (3) ist mir aber nicht verständlich. Da diese Unklarheit seines Ansatzes ihn zu einem anderen Mißverständnis unserer Resultate geführt hat, so wollen wir noch einmal kurz auf die Bewegungsgleichung eingehen. Diese lautet in unserer Bezeichnungsweise²⁾

$$(1) \quad \ddot{\vartheta} + \frac{k}{J} \dot{\vartheta} + 4\pi^2 n_0^2 \vartheta = -\frac{MK}{J} \sin \alpha.$$

Hier ist (vgl. unsere Formel (10))

$$(2) \quad K = H + g \mathfrak{M}$$

die erregende Kraft, α der Winkel, den K mit dem molekularen Felde A am Orte eines bestimmten Magnetons vom Momente M und dem Trägheitsmomente J bildet; k ist der Reibungsfaktor, n_0 die Eigenschwingungsdauer des ungedämpft gedachten Elementarmagneten.

Wollen wir aus (1) eine Gleichung für die zeitliche Änderung der Magnetisierung erhalten, so haben wir rechts K durch (2) zu ersetzen, müssen die ganze Gleichung mit $-M \sin \alpha$ multiplizieren, über alle N in der Volumeinheit befindlichen Magnetonen summieren, müssen berücksichtigen, daß (nach unserer früheren Formel (6))

$$(3) \quad \mathfrak{M} = -M \sum \vartheta \sin \alpha$$

ist, und daß $\sum \sin^2 \alpha = \frac{2}{3} N$ ist, und erhalten

$$(4) \quad \ddot{\mathfrak{M}} + \frac{k}{J} \dot{\mathfrak{M}} + 4\pi^2 \left(n_0^2 - \frac{gNM^2}{6\pi^2 J} \right) \mathfrak{M} = \frac{2}{3} NM^2 H.$$

Da aber nach unserer früheren Formel (13)

$$(5) \quad n_0^2 - \frac{gNM^2}{6\pi^2 J} = n_0'^2; \quad \frac{NM^2}{6\pi^2 J} = n_0 n_0'^2$$

gesetzt war, so gilt

$$(6) \quad \ddot{\mathfrak{M}} + \frac{k}{J} \dot{\mathfrak{M}} + 4\pi^2 n_0'^2 \mathfrak{M} = 4\pi^2 n_0'^2 n_0 H.$$

Diese Gleichung bezieht sich ihrer Ableitung und ihrem Sinne nach auf gewisse Mittelwerte von ϑ , nämlich auf die

1) W. Arkadiew, Physik. Zeitschr. 14. S. 930. 1913, Formeln (14) und (15).

2) R. Gans u. R. G. Loyarte, Ann. d. Phys. 64. S. 212. 1921, Formel (1).

von $\vartheta \sin \alpha$, während (1) für ein einzelnes Magneton Gültigkeit hat.

Betrachten wir die freie Schwingung eines einzelnen Elementarmagneten, während die übrigen Magnetoren in Ruhe sind, so haben wir die rechte Seite von (1) gleich Null zu setzen. Die so erhaltene Gleichung gilt aber auch, wenn die Teilchen ungeordnete Bewegungen, etwa infolge der thermischen Agitation, ausführen, so daß keine Magnetisierung vorhanden ist. Die für diese Bewegungen gültige Schwingungszahl ist n_0 , ihr Reibungsfaktor k .

Haben wir aber beispielsweise durch ein Feld H eine Magnetisierung \mathfrak{M} , d. h. in gewisser Beziehung geordnete Ablenkungen, hervorgerufen und unterdrücken wir plötzlich H , so ändert sich \mathfrak{M} mit der Zeit gemäß der homogen gemachten Gleichung (6). Hier haben wir denselben Reibungsfaktor k , aber die kleinere Schwingungszahl n_0' (immer für ungedämpfte Systeme verstanden).

Ganz ähnliche Verhältnisse liegen bei einem System linearer Dipole vor, wie Planck¹⁾ in seiner Dispersionstheorie gezeigt hat (man beachte besonders seine Gleichungen (15) und (19), von denen letztere auch nur, ohne daß er es besonders sagt, für Mittelwerte gilt).

Arkadiew schreibt aber als Ausgangsgleichung in unserer Bezeichnungsweise

$$\ddot{\vartheta} + \frac{k}{J} \dot{\vartheta} + 4\pi^2 n_0'^2 \vartheta = - \frac{MH}{J} \sin \alpha.$$

Das ist weder die für ein einzelnes schwingendes Magneton gültige Gleichung (1), noch die für Mittelwerte zu benutzende Gleichung (6), doch heben sich, wie schon gesagt, die Folgen dieses unstrengen Ansatzes im Endergebnis heraus.

Bei der Bestimmung der molekularen Konstanten des Magnetons haben wir (a. a. O. S. 247) unter anderem das logarithmische Dekrement δ der Schwingung eines einzelnen Elementarmagneten berechnet und gefunden, daß die Einstellung sich ausgesprochen periodisch ($\delta = 0,0381$) mit sehr geringer

1) M. Planck, Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wiss. 24. S. 470. 1902.

Dämpfung vollzieht, während eine durch ein zeitlich konstantes Feld H hervorgerufene Magnetisierung \mathfrak{M} bei plötzlicher Unterdrückung von H sich aperiodisch der Null nähert. Dieser auf den ersten Blick überraschende Unterschied erklärt sich aus den Gleichungen (1) und (6), wie wir schon früher betonten, weil (1) die Schwingungszahl n_0 und den Dämpfungsfaktor k enthält, (6) dagegen die viel kleinere Schwingungszahl n_0' bei dem gleichen (das bezweifelt Arkadiew) Dämpfungsfaktor k , und es ist ja bekannt, daß Herabsetzung der Frequenz in der Tat eine periodische Bewegung in eine aperiodische überführen kann.

Loyarte und ich hatten gerügt, daß Arkadiew seine μ -Werte, die für sehr große n und sehr kleine H gelten, in einer Kurve (vgl. unsere frühere Fig. 1) mit den Messungsergebnissen anderer Physiker zusammenstellt, die bei kleineren n aber endlichen H gewonnen sind. Daß diese graphische Darstellung ganz unvergleichbare Zahlen heranzieht, hat er, wie ich jetzt sehe, später selbst erkannt (Physik. Zeitschr. 14. S. 34. 1913), ich bin jedoch nicht in der Lage, seine Verteidigung dieses Verfahrens zu verstehen. Was soll denn diese Kurve zum Ausdruck bringen? Sie würde doch erst den Einfluß der Frequenz zeigen, wenn man als Ordinate durchweg die Anfangspermeabilität gewählt hätte, so wie Loyarte und ich verfahren sind.

Schließlich sagte Hr. Arkadiew (Physik. Zeitschr. 14. S. 561. 1913) bei der Angabe seiner Versuchsergebnisse, daß die Zahlen für die scheinbare Permeabilität unter der Voraussetzung gewonnen sind, daß die Magnetisierung keine Verzögerung gegen die Feldänderungen (soll heißen: gegen die Feldstärke) zeigt. Das hatten wir so gedeutet, als ob er die wirklich vorhandene Verzögerung bei der Berechnung vernachlässigt habe, und deshalb hatten wir erklärt, da wir aus seiner kurzen Notiz nicht entnehmen konnten, wie er gemessen hat, daß er nicht μ bestimmt hat, und man auch nicht wissen kann, welche Größe er eigentlich beobachtet hat. Nun geht aus seiner anderen Veröffentlichung (Physik. Zeitschr. 14. S. 928. 1913) hervor, daß er annahm, $\mu(\sqrt{1 + \gamma^2} + \gamma)$ in unserer Bezeichnungsweise gemessen zu haben, bewiesen hat er es aber nicht, sondern nur durch Analogieschluß vom Verhalten des Extink-

tionskoeffizienten ebener Wellen auf das Abklingen von Drahtwellen für richtig angenommen. Wir haben dagegen nachgewiesen, daß bei unserer Meßmethode tatsächlich obige Kombination von μ und γ in Frage kommt, und als ich Arkadiews Annalenarbeit (58. S. 105. 1919) in die Hand bekam, leitete ich aus dem Prinzip seines Meßverfahrens ab (Ann. d. Phys. 64. S. 250. 1921), daß auch er dieselbe Größe gemessen hat. Er selbst aber setzt auch dort noch in den theoretischen Formeln einfach die magnetische Leitfähigkeit $\rho = 0$ und ersetzt in der Endgleichung einfach μ durch $\mu(\sqrt{1 + \gamma^2} + \gamma)$, was, wie gesagt, richtig ist, aber wohl nicht selbstverständlich war.

Nun noch ein Wort über die Ergebnisse der Arbeit Arkadiews und unserer Messungen. Die scheinbare Permeabilität μ^* läßt sich als Funktion der Schwingungszahl n durch die drei Konstanten μ_0 , λ_0' , ε darstellen. Diese haben die Werte

	nach Gans u. Loyarte	nach Arkadiew
μ_0	12,0	13,2
λ_0'	24,3	7,3
ε	1,3	5

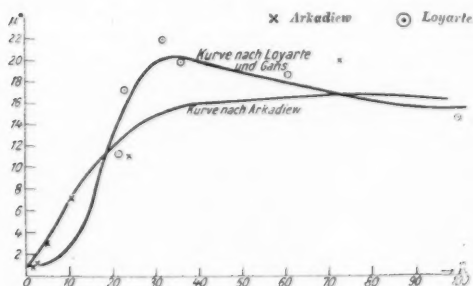


Fig. 1.

In der Fig. 1 ist die theoretische Kurve konstruiert, die den Konstanten von Arkadiew entspricht, sowie die, welche aus unseren Konstanten folgt. Daraus ergibt sich, daß unsere Kurve sich der Gesamtheit der Beobachtungen wohl besser an-

paßt als die Arkadiews. Allerdings behauptet er auf Grund seiner Messungen, daß seine Zahlen mit unseren nicht vergleichbar seien, da die Permeabilität von der Drahtdicke abhängig sei¹⁾, was mir für Nickel doch wohl nicht genug geklärt zu sein scheint.

Jedenfalls werden neue Messungen, die die Wellenlängenbereiche Arkadiews und Loyartes umfassen, genauere Werte der Konstanten erwarten lassen.

Als wichtigsten Punkt dieser Notiz bitte ich folgenden anzusehen: Hr. Arkadiew hat vor Loyarte und mir den Begriff der magnetischen Leitfähigkeit eingeführt, ihre Abhängigkeit von der Wellenlänge, sowie die der Anfangspermeabilität theoretisch berechnet und aus seinen experimentellen Ergebnissen die drei für die Dispersion charakteristischen Konstanten zu ermitteln gesucht.

La Plata, Instituto de Física, 18. November 1921.

1) W. Arkadiew, Ann. d. Phys. 58. S. 134 u. 135. 1919.

(Eingegangen 21. Dezember 1921.)

**6. Bemerkung zu der Arbeit von B. Kurze:
„Einiges zur Theorie der Elektrizitätsleitung in
Flammengasen“;
von Erich Marx.**

Die auf S. 134 in den Ann. d. Phys. **66.** 1921 enthaltene Kritik an meiner lichtelektrischen Theorie der Flammenleitung (Ann. d. Phys. **50.** S. 520. 1916) wird durch die eingehenden Ausführungen der (Ann. d. Phys. **65.** S. 657. 1921) von mir veröffentlichten Arbeit leicht verständlich und eindeutig widerlegt.

(Eingegangen 5. Dezember 1921.)

e
g
n
n
g